

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 JANVIER 1946.

PRÉSIDENTE DE M. ÉLIE CARTAN.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie générale des courbes algébriques.*

Note (1) de M. JULES DRACH.

1. Dans une Note récente (2) j'ai indiqué un moyen d'étudier les courbes algébriques planes en partant de *courbes types*,  $C_n$ , qui n'ont que trois points multiples ordinaires, aux sommets A, B, C d'un triangle de référence. Les multiplicités  $\alpha, \beta, \gamma$  satisfont aux inégalités

$$\alpha \geq \beta \geq \gamma, \quad \alpha \leq n-1, \quad \alpha + \beta \leq n, \quad \alpha + \beta + \gamma \leq \frac{3n}{2}$$

et

$$p = t_{n-2} - d \geq 0 \quad \text{où} \quad d = t_{\alpha-1} + t_{\beta-1} + t_{\gamma-1}$$

est l'équivalent en points doubles des trois points multiples,  $t_n$  est le triangulaire  $(1/2)n(n+1)$ . Ce sont là des conditions nécessaires et suffisantes de l'existence d'une  $C_n(n; \alpha, \beta, \gamma)$  indécomposable,  $f(x, y, z) = 0$ ;  $f$  est la courbe générale d'une série complète où ne figurent que les termes  $x^i y^j z^k$ ,  $i \leq n - \alpha$ ,  $j \leq n - \beta$ ,  $k \leq n - \gamma$  avec des coefficients arbitraires; elle n'a pas de rebroussements. On prend pour  $d$  la suite naturelle des nombres que l'on décompose en trois triangulaires de toutes les manières, et l'on choisit d'abord les décompositions où  $\alpha$  est le plus grand, puis celles où  $\alpha + \beta$  est le plus grand. Les types propres correspondent à la valeur minimum de  $n$ ; ils donnent pour la série la dimension  $\delta$  où  $1 + \delta = p + 3n - \Sigma_1$  avec  $\Sigma_1 = \alpha + \beta + \gamma$ . Les types impropres,  $C_{n+k}(n+k; \alpha, \beta, \gamma)$  ont les éléments

$$p_{n+k} = p + \frac{1}{2}k(k+2n-3); \quad \delta_{n+k} = \delta + \frac{1}{2}k(k+2n+3).$$

Un premier classement des courbes types se fait par ordre croissant des  $C_n$ . Il donne le tableau suivant, où  $d$  est le nombre qui précède le type. On n'y a indiqué que les types propres. Un certain nombre correspondent aux valeurs de  $d$ , telles que  $t_{n-3} < d \leq t_{n-2}$ , mais d'autres se présentent comme singuliers pour des valeurs plus faibles.

Pour la simplicité, on a supprimé dans le tableau les courbes générales  $C_n$  qu'on étudie

(1) Séance du 2 janvier 1946.

(2) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 729.



plus loin et les courbes de *genre zéro*, du type  $(n; n-1)$ , qui existent quel que soit  $n$ . On a écarté aussi les courbes  $H_n$  où  $\alpha = n-2$ , qui sont *hyperelliptiques*, dont le *genre* et la *dimension* s'obtiennent aisément :  $x$  figure au second degré.

Tableau  $T_1$  :  $n=4$ ,  $p=3-d$  : rien —  $n=5$ ,  $p=6-d$  : rien —  $n=6$ ,  $p=10-d$  :  $9(6; 3, 3, 3) - n=7$ ,  $p=15-d$  :  $9(7; 4, 3)$ ;  $10(7; 4, 3, 2) - n=8$ ,  $p=21-d$  :  $12(8; 4, 4)$ ;  $13(8; 4, 4, 2)$ ;  $14(8; 5, 3, 2) - n=9$ ,  $p=28-d$  :  $18(9; 6, 3)$ ;  $19(9; 6, 3, 2) - n=10$ ,  $p=36-d$  :  $20(10; 5, 5)$ ;  $22(10; 6, 4, 2)$ ;  $24(10; 7, 3) - n=11$ ,  $p=45-d$  :  $25(11; 6, 5)$ ;  $26(11; 6, 5, 2)$ ;  $27(11; 7, 4)$ ;  $32(11; 8, 3, 2) - n=12$ ,  $p=55-d$  :  $34(12; 8, 4)$ ;  $35(12; 8, 4, 2)$ ;  $39(12; 9, 3)$ ;  $40(12; 9, 3, 2)$ ;  $41(12; 7, 5, 5) - n=13$ ,  $p=66-d$  :  $41(13; 8, 5, 3)$ ;  $48(13; 10, 3)$  et  $(13; 8, 5, 5)$ ;  $49(13; 10, 3, 2) - n=14$ ,  $p=78-d$  :  $42(14; 7, 7)$ ;  $43(14; 7, 7, 2)$ ;  $44(14; 8, 6, 2)$ ;  $51(14; 10, 4)$ ;  $52(14; 10, 4, 2)$ ;  $53(14; 8, 6, 5)$ ;  $54(14; 10, 4, 3)$ ;  $56(14; 9, 5, 5)$ ;  $58(14; 11, 3)$ ;  $59(14; 11, 3, 2) - n=15$ ,  $p=91-d$  :  $49(15; 8, 7)$ ;  $50(15; 8, 7, 2)$ ;  $51(15; 9, 6)$ ;  $53(15; 9, 6, 2)$ ;  $55(15; 8, 7, 4)$ ;  $61(15; 11, 4)$ ;  $62(15; 11, 4, 2)$ ;  $67(15; 11, 4, 4)$ ;  $69(15; 12, 3)$ ;  $70(15; 12, 3, 2) - n=16$ ,  $p=105-d$  :  $56(16; 8, 8)$ ;  $57(16; 8, 8, 2)$ ;  $63(16; 10, 6, 4)$  et  $(16; 9, 7, 6)$ ;  $65(16; 11, 5)$ ;  $66(16; 11, 5, 2)$ ;  $68(16; 11, 5, 3)$ ;  $72(16; 12, 4)$ ;  $73(16; 12, 4, 2)$ ;  $75(16; 12, 4, 3)$  et  $(16; 11, 5, 5)$ ;  $78(16; 12, 4, 4)$ ;  $81(16; 13, 3)$ ;  $82(16; 13, 3, 2)$ .

2. Il est important de classer les types obtenus suivant leur *genre*. C'est ce qui est fait dans le Tableau  $T_2$ ; nous y avons rétabli les courbes générales  $C_n$  et le nombre  $d$  précède toujours le type.

Tableau  $T_2$  :  $p=1$  :  $C_3$  et  $9(6; 3, 3, 3)$ ;  $p=2$  : rien;  $p=3$  :  $C_4$  seul;  $p=4$  :  $11(7; 5, 2)$ ;  $p=5$  : rien;  $p=6$  :  $C_5$ ;  $9(7; 4, 3)$ ;  $p=7$  :  $14(8; 5, 3, 2)$ ;  $p=8$  :  $13(8; 5, 3)$  et  $(8; 4, 4, 2)$ ;  $p=9$  :  $12(8; 4, 4)$ ;  $19(9; 6, 3, 2)$  et  $(9; 5, 4, 3)$ ;  $p=10$  :  $C_6$ ;  $18(9; 6, 3)$ ;  $p=11$  : rien;  $p=12$  :  $24(10; 7, 3)$ ;  $p=13$  :  $32(11; 8, 3, 2)$ ;  $p=14$  :  $22(10; 6, 4, 2)$ ;  $41(12; 7, 5, 5)$ ;  $91(20; 10, 10, 2)$ ;  $p=15$  :  $C_7$ ;  $40(12; 9, 3, 2)$ ;  $p=16$  :  $20(10, 5, 5)$ ;  $39(12; 9, 3)$ ;  $p=17$  :  $49(13; 10, 3, 2)$ ;  $p=18$  :  $48(13; 10, 3)$  et  $(13; 8, 5, 5)$ ;  $27(11; 7, 4)$ ;  $p=19$  :  $26(11; 6, 5, 2)$ ;  $59(14; 11, 3, 2)$ ;  $p=20$  :  $25(11; 6, 5)$ ;  $35(12; 8, 4, 2)$ ;  $58(14; 11, 3)$ ;  $p=21$  :  $C_8$ ;  $34(12; 8, 4)$ ;  $70(15; 12, 3, 2)$ ;  $p=22$  :  $56(14; 9, 5, 5)$ ;  $69(15; 12, 3)$ ;  $p=23$  :  $82(16; 13, 3, 2)$ ;  $p=24$  :  $54(14; 10, 4, 3)$ ;  $67(15; 11, 4, 4)$ ;  $81(16; 13, 3)$ ;  $p=25$  :  $41(13; 8, 5, 3)$ ;  $53(14; 8, 6, 5)$ ;  $p=26$  :  $52(14; 10, 4, 2)$ ;  $p=27$  :  $51(14; 10, 4)$ ;  $78(16; 12, 4, 4)$ ;  $p=28$  :  $[77(17; 12, 5, 2)]$ ;  $p=29$  :  $62(15; 11, 4, 2)$ ;  $p=30$  :  $61(15; 11, 4)$ ;  $75(16; 12, 4, 3)$  et  $(16; 11, 5, 5)$ ;  $p=33$  :  $72(16; 12, 4)$ ;  $73(16; 12, 4, 2)$ ;  $p=34$  :  $44(14; 8, 6, 2)$ ;  $p=35$  :  $43(14; 7, 7, 2)$ ;  $p=36$  :  $42(14; 7, 7)$ ;  $55(15; 8, 7, 4)$ ;  $p=37$  :  $68(16; 11, 5, 3)$ ;  $p=38$  :  $53(15; 9, 6, 2)$ ;  $p=39$  :  $66(16; 11, 5, 2)$ ;  $p=40$  :  $51(15; 9, 6)$ ;  $65(16; 11, 5)$ ;  $p=41$  :  $50(15; 8, 7, 2)$ ;  $p=42$  :  $49(15; 8, 7)$ ;  $63(16; 10, 6, 4)$  et  $(16; 9, 7, 6)$ ;  $p=48$  :  $57(16; 8, 8, 2)$ ;  $p=49$  :  $56(16; 8, 8)$ ; ...

Un tel tableau ne fait état que des courbes d'ordre  $\leq 16$ . Il est *toujours* incomplet. L'examen des valeurs de  $d \leq 105$  donne en effet des courbes d'ordre 17, 18, 19, 20, 21, mais non toutes ces courbes.

La première case vide,  $p=28$ , qui exige  $n=17$ , a été indiquée. Nous verrons jusqu'à quel point il est définitif, en fixant un maximum  $D$  à  $d$ .

3. *Types limites*. —  $\alpha = n-1$  donne des courbes de genre zéro. Pour  $\alpha + \beta = n$ ,  $\gamma$  peut varier de 0 à  $n/2$  et  $2d = n^2 - (2\alpha + 1)n + 2\alpha^2 + \gamma(\gamma - 1)$ . La plus grande valeur de  $\alpha$  est  $n-1$ , d'où  $\beta = 1$  et  $\gamma = 0$  ou 1. Les point B, C d'ordre 0 et 1 ne modifient que  $\delta$  et non  $p$ , qui est nul. Si  $\alpha = n-2$ , on a des courbes hyperelliptiques.

Si  $\alpha > n/2$ , on a

$$f(x, y, z) = x^{n-\alpha} A_\alpha + x^{n-\alpha-1} B_{\alpha+1} + \dots + x L_{n-1} + M_n$$

où les coefficients  $A_\alpha, \dots, M_n$  ne renferment que  $y^j$  avec  $j \leq \alpha$  et où les  $\gamma$  derniers sont



dépourvus des puissances de  $z$  supérieures à  $n - \gamma$ . Le genre

$$p = n(\alpha - 1) - \alpha^2 + 1 - \frac{\gamma(\gamma - 1)}{2} \quad \text{et} \quad 1 + \delta = p + 2n - \gamma.$$

Le dernier cas limite  $\gamma = n/2$  exige  $\alpha = \beta = \gamma = n/2$ , d'où  $n = 2\nu$  et  $p = (\nu - 1)(\nu - 2)/2$ . L'expression de  $\delta$  est à modifier. L'examen des cas  $\nu = 2$ ,  $\nu = 3$  montre comment : pour  $\nu = 2$ ,  $C_4$  devient par la transformation quadratique  $x = \eta\xi$ , ... une conique quelconque et  $1 + \delta = 6$ ; pour  $\nu = 3$ , on trouve  $1 + \delta = 10$  et la même transformation donne une  $C_6$  quelconque en  $\xi, \eta, \zeta$ . Ceci est général : on a  $1 + \delta = t_{\nu+1}$  et la transformation  $x = \eta\xi$ , ... change  $C_{2\nu}$  en une courbe générale d'ordre  $\nu$ .

4. *Remarque essentielle.* — On est frappé en consultant  $T_1$  du grand nombre de cas d'exception. Il y a là une raison arithmétique profonde. On a vu que pour  $C_7$  on ne peut avoir  $d = 13$  ou  $d = 14$ . Ces valeurs exigent  $n = 8$  et donnent pour  $d = 13$  le type 13(8; 5, 3) oublié dans  $T_1$ .

Si l'on considère  $T_1$  et le nombre maximum  $D$  de points doubles des courbes  $C_n$ , on trouve pour  $C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, \dots$  la suite 3, 3 + 2, 5 + 3, 8 + 4, 12 + 5, ... où l'on voit qu'en passant de  $C_{n-1}$  à  $C_n$  ce nombre  $D$  augmente de  $(n - 3)$ . Sa valeur est donc  $D = 2 + 1 + 2 + \dots + (n - 3)$ , c'est-à-dire  $D = 2 + t_{n-3} = 5 + (1/2)n(n - 5)$ , valable pour  $n \geq 5$ . Pour établir la formule on observe que  $n$  étant fixé, le maximum de  $t_{\alpha-1} + t_{\beta-1} + t_{\gamma-1}$  est  $t_{n-3} + t_1 + t_1$ , ce qui correspond à une  $H_n$  (hyperelliptique). On passe de  $n$  à  $(n + 1)$  en remplaçant les deux  $t_1$  par un  $t_2$ , ce qui donne une  $C_{n+1}(n + 1; n - 2, 3)$  non hyperelliptique, mais  $d$  ne croît que d'une unité ou bien en remplaçant  $t_{n-3}$  par  $t_{n-2}$ , ce qui augmente  $d$  de  $(n - 2)$  unités et conduit à  $H_{n+1}(n + 1; n - 1, 2, 2)$ .

Le nombre des points doubles  $d$  d'une courbe type  $C_n$ , non décomposable, de genre  $\geq 1$  ne peut donc dépasser  $D = 2 + t_{n-3} = 5 + (1/2)n(n - 5)$ . Cette limite était assez cachée. Une démonstration directe (non nécessaire d'après le théorème de Bertini) montrerait que l'absence des rebroussements n'impose aucune restriction à l'étude des  $C_n$ , pour les bornes de  $d$ . Nos tableaux sont définitifs pour  $n - 3 < 14$ , c'est-à-dire  $n < 17$ .

*Courbes réciproques.* — Les éléments tangentiels : classe,  $c = n(n - 1) - 2d$ ; points d'inflexion,  $i = 3n(n - 2) - 6d$  et tangentes doubles,  $6t = 3c(c - 2) - 8i$  donnent les éléments ponctuels des dualistiques  $\Gamma_c$  des  $C_n$ , qui sont sans inflexions. Comme les coordonnées de la polaire  $ux + vy + wz = 0$  du point  $x, y, z$ , pour la conique  $x^2 + y^2 + z^2 = 0$ , sont  $x, y, z$ , il suffit de regarder  $x, y, z$  comme des coordonnées tangentielles pour avoir l'équation des  $\Gamma_c$ . Former les équations ponctuelles est un problème d'élimination difficile. Rappelons que  $p$  se conserve et que, d'après Plücker,

$$2p - 2 = c - 2n = n + i - 2c = n(n - 3) - 2d = c(c - 3) - 2t - 3i.$$

*Courbes générales.* — Soit une  $C_4$ ; on la fait passer en  $A, B, C$ , ce qui fait disparaître  $x^4, y^4, z^4$ , puis on prend pour  $A, B, C$  trois points déterminés de la courbe, par exemple trois des 24 points d'inflexion; enfin en remplaçant  $x$  par  $\lambda x$ , ..., on fixe les valeurs numériques de trois coefficients, soient ceux de  $x^3z, y^3x, z^3y$  égaux à 1.

L'équation de  $C_4$  est alors, en n'écrivant que le premier groupe d'une permutation  $(xyz) \dots : x^2(z + cy) + x^2y^2c_1 + x^2yzc_2 + \dots = 0$ ; les conditions d'inflexion déduites de  $f_{xx}(f_y)^2 - f_{xy}f_xf_y + f_y^2(f_x)^2 = 0$  sont alors  $c_2 = 2[b_1c + (c_1/c)]$ , .... Nous avons donc l'équation de  $C_4$  avec ses six modules de Riemann,  $a, b, c, a_1, b_1, c_1$ . La méthode s'applique à une  $C_n$ , les conditions d'inflexion étant de même nature et donne une réduite avec  $\delta - 9$  coefficients, de type  $(n; 1, 1, 1)$ .

6. *Courbes normales. Modules; réduction de leur nombre.* — A l'aide d'un réseau d'adjointes  $A_{n-3}, \lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2 + \lambda_3\varphi_3 = 0$ , Riemann a montré que la transformation bira-



tionnelle  $\xi/\varphi_1 = \eta/\varphi_2 = \zeta/\varphi_3$  change une  $C_n$  en une courbe de même genre  $p$  et d'ordre  $p+1$ , c'est une *courbe normale*  $\Gamma_p$ . La condition pour  $\Gamma_p$  est  $d = p(p-3)/2$ ; notre limite D est  $[p(p-3)/2] + 3$ . Donc les *courbes types normales existent si les inégalités sont satisfaites*. On les obtient avec  $(1+\delta)$  coefficients homogènes que l'on réduira par une transformation linéaire : Si  $\alpha, \beta, \gamma$  sont différents avec  $\gamma > 1$ , la réduction de  $\delta$  sera de 3; elle sera plus grande si  $\beta$  ou  $\beta, \gamma$  sont 1 ou si  $\alpha = \beta$ .

Nous avons donc, en fait, les modules de Riemann, pour les courbes types normales, sous forme rationnelle. Dans le tableau  $T_1$ , on constate parfois une réduction plus grande de l'ordre :  $n = p, p-1, \dots$ ; cela correspond à l'existence de *groupes spéciaux* ou de *propriétés arithmétiques* de  $n$ . Clebsch a tenté d'abaisser la limite  $n = p+1$  par un choix du réseau d'adjointes  $A_{n-3}$ . Pour  $p = 3\varpi, 3\varpi+1, 3\varpi+2$  on peut prendre  $n = 2\varpi+2, 2\varpi+3, 2\varpi+4$ . Le calcul de  $d$  donne  $d = 2\varpi^2 - 2\varpi, 2\varpi^2$  et  $2\varpi^2 + 2\varpi - 1$  et ces trois expressions sont inférieures aux D correspondants. *Il existe donc des courbes types normales  $C_n$ , de ces genres, les inégalités satisfaites.*

La démonstration de Brill et Nœther prêtait, d'après Appell, à des objections : la nôtre confirme l'assertion de Clebsch mais *la réduit aux petites valeurs de  $\varpi$* .

Une dernière remarque : Les  $C_n$  types sont indécomposables; il n'en est pas de même des  $A_{n-3}$  si  $\alpha + \beta > (n-1)$ . Elles renferment la droite  $z=0$ ; après suppression, on a une  $A'_{n-4}$ , non adjointe, qui découpe sur  $C_n$  la *série canonique*.

Les tableaux T donnent aisément de nombreux exemples, où les  $3p-3$  modules de Riemann sont réduits à un nombre moindre : ils sont coefficients d'une série linéaire.

#### GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Recherche opératoire de courbes et surfaces rectifiables. Note de M. GEORGES BOULIGAND.

1. Cherchons d'abord, dans le plan  $xOy$  (axes rectangulaires) les courbes rectifiables issues de O, telles qu'en chaque point l'abscisse curviligne  $s$  soit égale à  $f(x)$ , fonction donnée, continue, croissante, de pentes bornées  $> 1$ . Une telle courbe admet une représentation univoque  $y = y(x)$ . Sauf sur un ensemble de mesure nulle, il existe pour  $f(x)$  et  $y(x)$  des dérivées liées par

$$y'(x) = \varepsilon(x) \sqrt{f'^2(x) - 1} \quad \text{avec } \varepsilon = \pm 1;$$

$y'(x)$  et le radical étant mesurables, il en est de même de  $\varepsilon$ . Donc on obtient toutes les solutions par l'intégrale de Lebesgue

$$y(x) = \int_0^x \varepsilon(x) \sqrt{f'^2(x) - 1} dx,$$

où, hormis un ensemble de mesure nulle, la fonction  $\varepsilon(x)$  *mesurable* ne prend que les valeurs  $\pm 1$ .

2. On retrouve les circonstances précédentes dans d'autres problèmes différentiels, notamment la recherche dans un espace à 3 dimensions, euclidien ou même riemannien pour certains choix des  $g^{ij}$ , de surfaces ayant un  $ds^2$  donné dont les coefficients ont le type NG (noyaux de Goursat), les coordonnées ayant aussi, en  $u, v$ , le type NG. La question générale ainsi posée est ardue, mais on en connaît des solutions très classiques dont l'obtention revient



à la recherche d'une ou plusieurs courbes rectifiables. Cela permet de découper des problèmes restreints d'isométrie, *complètement résolubles dans le champ des surfaces rectifiables*, au sens de Lebesgue.

*Exemple I.* — Soit  $ds^2 = (u_1^2 + u_2^2) du^2 + 2u_1v_1 du dv + (v_1^2 + v_2^2) dv^2$ , où  $u_1, u_2$  sont fonctions données de  $u$ , et  $v_1, v_2$  fonctions données de  $v$  (toutes continues, à pentes bornées). Appelant  $m$  une constante, trouver une fonction  $U(u)$  et une fonction  $V(v)$  telle que la surface

$$x = mU_1 + m^{-1}V_1, \quad y = U, \quad z = V$$

(où  $U_1, V_1$  sont resp. des primitives de  $u_1, v_1$ ) ait le  $ds^2$  précédent. Cela correspond à la recherche de 2 courbes rectifiables  $y(u)$  et  $z(v)$ . A une translation près, en supposant remplies toutes conditions de réalité, on est conduit à prendre

$$y = \int_0^u \varepsilon_1(u) \sqrt{(1 - m^2)u_1^2 + u_2^2} du, \quad z = \int_0^v \varepsilon_2(v) \sqrt{\left(1 - \frac{1}{m^2}\right)v_1^2 + v_2^2} dv,$$

les deux  $\varepsilon$  étant mesurables et égalant presque partout  $\pm 1$ . C'est la solution complète.

*Exemple II.* — Soit donné, dans des conditions analogues,  $ds^2 = du^2 + (U - V)^2 dv^2$ . On cherche des solutions

$$x = U_1 \cos m v + V_1, \quad y = U_1 \sin m v + W_1, \quad z = U_2 \quad (m = \text{const. donnée}),$$

$U_1, U_2$  dépendant de  $u$  seul,  $V_1, W_1$  de  $v$  seul. Cela répond à la recherche de 2 courbes rectifiables ( $x = V_1, y = W_1$ ) et ( $z = U_2, r = U_1$ ). Une fonction du type  $\varepsilon$  s'introduit pour la seconde.

*Exemple III.* —  $ds^2 = A^2(T + B)^2 dv^2 + 2CC'T'(T + B) dt dv + (1 + C^2T'^2)dt^2$ , où  $A, B, C$  dépendent de  $v$  seul et  $T$  de  $t$  seul. On cherche des solutions

$$x = V + T\sqrt{C^2 - m} \cos \varphi, \quad y = W + T\sqrt{C^2 - m} \sin \varphi \quad (m = \text{const. donnée}),$$

où  $V, W, \varphi$  dépendent de  $v$  seul et  $z$  de  $t$  seul. On est conduit notamment à prendre

$$\varphi = \int \varepsilon_1(v) \frac{\sqrt{A^2(C^2 - m) - C^2C'^2}}{C^2 - m} dv, \quad z = \int \varepsilon_2(t) \sqrt{1 + mT'^2} dt.$$

Cela répond à la recherche des courbes rectifiables  $[\varphi(v), V(v), W(v)]$  et  $z(t)$ .

3. L'exemple III se rattache au problème de Goursat : *recherche des surfaces isométriques telles qu'à toute ligne de niveau de l'une corresponde une ligne de niveau de l'autre* <sup>(1)</sup>. Toutefois, notre énoncé (rendu artificiel par le souci de retrouver directement le type de questions rencontré au n° 1) n'atteint pas le problème de Goursat dans sa généralité ; car d'une solution de ce dernier il en découle une infinité d'autres par une transformation

$$x_1 = \Phi(x, y), \quad y_1 = \Psi(x, y), \quad z_1 = z,$$

où les deux premières équations définissent la *transformation isométrique la plus générale du plan*, laquelle ne peut s'obtenir par des opérations contenant, à

(1) Cf. B. GAMBIER, *Mémorial Sc. Math.*, 31, 1928, n° 4, p. 10 et n° 8, p. 23.



l'exemple de celles rencontrées ci-dessus, un nombre fini de fonctions du type  $\varepsilon$ . Notons que l'intervention de ces dernières, dans les exemples précédents, se ramène à celle de transformations isométriques de Lebesgue, soit par exemple  $x_1 = x$ ,  $y_1 = y$ ,  $z_1 = f(z)$ , et, en coordonnées cylindriques,  $s, r_1 = r$ ,  $z_1 = z$ ,  $\theta_1 = g(\theta)$ , où sur chaque intervalle décrit par la variable indépendante, la variation totale des fonctions  $f, g$  est égale à la longueur de cet intervalle.

4. Terminons par un exemple, construit d'après un principe également classique, mais où ne se produit pas de hiatus entre la forme géométrique du problème et son expression analytique.

*Exemple IV.* — Soient deux fonctions vectorielles  $\vec{a}(\nu)$ , donnée avec  $\vec{a}^2 = 1$ , et  $\vec{b}(\nu)$  inconnue, telles que, en fixant l'origine d'un des vecteurs correspondants, l'extrémité décrive une courbe rectifiable. Déterminer  $\vec{b}(\nu)$  de manière que, pour la réglée obtenue en posant  $\vec{OM} = u\vec{a}(\nu) + \vec{b}(\nu)$ , on ait

$$ds^2 = du^2 + (Au^2 + 2Bu + C)d\nu^2 + 2D du d\nu,$$

où  $A, B, C, D$  sont encore des fonctions données de  $\nu$ , continues et à pentes bornées, telles que la forme exprimant le  $ds^2$  soit définie positive. Sauf sur un ensemble de mesure nulle de valeurs de  $\nu$ , il faut alors prendre <sup>(2)</sup>

$$\frac{d\vec{b}}{d\nu} = D\vec{a} + \frac{B}{A} \frac{d\vec{a}}{d\nu} + \varepsilon(\nu) \frac{\sqrt{AC - B^2 - AD^2}}{A} \left( \vec{a} \wedge \frac{d\vec{a}}{d\nu} \right),$$

( $\nu$ ) étant mesurable et ne prenant (à l'exception près indiquée) que les valeurs  $\pm 1$ .

La solution opératoire, complète dans le champ des réglés rectifiables, ainsi obtenue, englobe en particulier la recherche des réglées isométriques au plan, à laquelle H. Lebesgue avait consacré un important Mémoire <sup>(3)</sup>.

M. ÉLIE CARTAN fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier intitulé *Les systèmes différentiels extérieurs et leurs applications géométriques*.

M. ARMAND DE GRAMONT fait hommage à l'Académie de son Ouvrage *Vers l'infiniment petit*.

### NOMINATIONS.

M. LOUIS PINEAU, Président de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, invite l'Académie à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu le 24 janvier 1946, à l'Hôtel de cette Société, en l'honneur du bi-centenaire de la naissance de MONGE.

MM. É. CARTAN, A. CAQUOT et J. PÉRÈS sont désignés.

<sup>(2)</sup> Cf. G. DARBOUX, *Leçons sur la théorie des surfaces*, 3, p. 295 et ss.

<sup>(3)</sup> *Mathematica*, 12, Cluj, 1936, pp. 196-210.



## CORRESPONDANCE.

M. **NIELS BOHR**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° **RENÉ MARTIN**, **BERNARD SUREAU**, **FRÉDÉRIC NITTI**, **JEAN BERROD**. *La Pénicilline et ses applications cliniques*. Préface de M. **JACQUES TRÉFOUËL**.

2° **CONSTANTIN TOUMANOFF**. *Les Tiques (Ixodoidea) de l'Indochine*.

3° **CH. CHARLIER** et **L. PONCELET**. *Interprétation de quelques enregistrements obtenus lors du tremblement de terre du 11 juin 1938*.

4° **CH. CHARLIER**. *La prédiction des marées des ports de la côte belge par la méthode de la concordance*. — *La prédiction des marées de la côte belge*.

5° **CARLOS TEIXEIRA**. *Nymphéacées fossiles du Portugal*.

M. **PAUL CAGNIANT** adresse des remerciements pour la distinction accordée à ses travaux en 1943.

MM. **ROGER BUVAT**, **THÉODORE MONOD**, **PIERRE NOBÉCOURT** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux en 1945.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Construction de mesures*.

Note <sup>(1)</sup> de M. **CHRISTIAN PAUC**.

1. *Réalisation d'une algèbre de Boole par une famille d'ensembles*. — Soient  $\mathcal{A}$  une algèbre booléenne dont  $N$  représente l'élément nul,  $E$  l'unité,  $A$  un élément quelconque,  $\mathcal{G}$  une famille génératrice <sup>(2)</sup> de  $\mathcal{A}$  que nous pouvons supposer de puissance minimale  $\aleph_\alpha$  et dont nous ordonnons les éléments en une suite  $G_1, G_2, \dots, G_\lambda, \dots$  ( $\lambda < \omega_\alpha$ ). Nous désignons dans ce qui suit par  $x$  ou  $\chi$  un nombre (coordonnée) prenant arbitrairement les valeurs 0 ou 1, par  $s$  toute suite  $(x_1, x_2, \dots, x_\lambda, \dots)$  où  $\lambda$  parcourt le segment  $S_\alpha$  des nombres ordinaux  $< \omega_\alpha$ , par  $\mathfrak{S}$  leur ensemble, par  $\mathfrak{S}_\lambda$  pour  $\lambda$  fixé l'ensemble des  $s$  avec  $x_\lambda = 0$ , par  $t$  tout système fini  $(\chi_{\lambda_1}, \dots, \chi_{\lambda_n})$ , les  $\lambda_i$  étant des nombres quelconques de  $S_\alpha$  distincts deux à deux, par  $G_{(t)}$  l'élément  $\bigcap_i Q_{\lambda_i}$  où  $Q_{\lambda_i} = G_{\lambda_i}$  si  $\chi_{\lambda_i} = 0$ ,  $Q_{\lambda_i} = E - G_{\lambda_i}$  si  $\chi_{\lambda_i} = 1$ , par  $\mathfrak{S}_{(t)}$  l'ensemble des  $s$  tels que  $x_{\lambda_i} = \chi_{\lambda_i}$  pour  $i = 1, \dots, n$ , appelé maille de rang  $\tau = \text{Max}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  et d'ordre  $n = \text{longueur de } t$ . Nous organisons  $\mathfrak{S}$  en espace topologique  $\mathcal{S}$  en prenant

<sup>(1)</sup> Séance du 3 décembre 1945.

<sup>(2)</sup> M. H. STONE, *Trans. Am. Math. Soc.*, 40, 1936, p. 55.



comme voisinages d'un  $s$  les mailles le contenant;  $\mathcal{S}$  est un espace de Hausdorff compact (selon N. Bourbaki) totalement discontinu que nous nommons *discontinu universel de type  $\mathfrak{S}_\alpha$*  <sup>(3)</sup>; pour  $\alpha = 0$ ,  $\mathcal{S}$  est le discontinu de Cantor.

Nous notons par  $\mathfrak{h}$  tout  $s$  tel que : quel que soit  $\mathfrak{S}_{(t)}$  contenant  $s$ ,  $G_{(t)}$  soit non vide, par  $\mathfrak{H}$  l'ensemble des  $\mathfrak{h}$  qui est compact. Nous posons  $\mathfrak{H}_\lambda = \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{S}_\lambda$ ,  $\mathfrak{H}_{(t)} = \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{S}_{(t)}$  ( $\mathfrak{H}$ -maille de rang  $\tau$ ). Les  $G_\lambda$  d'une part, les  $\mathfrak{H}_\lambda$  de l'autre ont les mêmes liaisons entendant par là que  $(t)(G_{(t)} = N) \sim (\mathfrak{H}_{(t)} = \emptyset)$ ; par prolongement polynomial <sup>(2)</sup> nous obtenons une isomorphie  $\mathcal{I}$  entre  $\mathcal{A}$  et la famille des ensembles ouverts et fermés de  $\mathfrak{H}$  ( $\mathfrak{H}$ -agrégats). Nous établissons ainsi le théorème de Stone <sup>(3)</sup> sans faire appel à la notion d'idéal premier de  $\mathcal{A}$ .

Supposons maintenant que les éléments de  $\mathcal{A}$  appartiennent à une algèbre booléenne totale <sup>(4)</sup>, que ce soient par exemple des sous-ensembles d'un ensemble  $E$ . Soient  $G_s = \bigcap_\lambda Q_\lambda$  où  $Q_\lambda = G_\lambda$  si  $z_\lambda = 0$ ,  $Q_\lambda = E - G_\lambda$  si  $z_\lambda = 1$ .

Nous désignons par  $\mathfrak{h}^*$  toute suite  $s$  telle que  $G_s \neq N$ , par  $\mathfrak{H}^*$  leur ensemble. Alors : la fermeture de  $\mathfrak{H}^*$  dans  $\mathcal{S}$  est  $\mathfrak{H}$ . Les  $G_\lambda$  d'une part, les  $\mathfrak{H}_\lambda^* = \mathfrak{S}_\lambda \cdot \mathfrak{H}^*$  de l'autre ont les mêmes liaisons totales. La famille des sous-ensembles de  $\mathfrak{H}^*$  est isomorphe à la plus petite algèbre booléenne totale sur  $\mathcal{A}$  <sup>(5)</sup>.

2. *Construction du champ jordanien général sur  $\mathcal{A}$ .* — Soit à construire sur l'algèbre booléenne ordinaire  $\mathcal{A}$  une fonction  $\gamma$  satisfaisant aux conditions  $\gamma(A) \geq 0$ ,  $\gamma(A_1 \cap A_2) = \gamma(A_1) + \gamma(A_2)$  si  $A_1 \cup A_2 = N$ ,  $\gamma(E) < \infty$ . Ce problème revient en vertu de 1 au suivant : construire une fonction  $\varphi$  non négative, finie, additive au sens restreint, définie sur les  $\mathfrak{H}$ -agrégats. Supposons que nous ayons déjà obtenu une telle fonction, soit  $\varphi_\beta$ , sur les  $\mathfrak{H}$ -agrégats de rang  $< \beta$  ( $=$  réunions finies de  $\mathfrak{H}$ -mailles de rang  $< \beta$ ), en abrégé  $(\beta, \mathfrak{H})$ -agrégats ( $1 < \beta < \omega_\alpha$ ); ceux-ci étant compacts,  $\varphi_\beta$  est conditionnellement additive <sup>(6)</sup>, nous pouvons par l'algorithme borélien la prolonger en une mesure  $\psi_\beta$  sur la famille borélienne correspondante, puis, en adjoignant  $\mathfrak{H}_\beta$ , la prolonger par le procédé de Nikodym <sup>(7)</sup> sur les  $(\beta + 1, \mathfrak{H})$ -agrégats. De proche en proche nous définissons  $\varphi$  sur tous les  $\mathfrak{H}$ -agrégats. Nous ne rencontrons aucune limitation, ce qui peut être déduit du théorème classique de Banach sur le prolongement des fonctionnelles linéaires.

Si nous appliquons ce procédé aux  $\mathfrak{S}_\lambda$ , nous constatons que la densité extérieure de  $\mathfrak{S}_\beta$  vis-à-vis de  $\psi_\beta$  est presque partout  $= 1$  et la densité intérieure

<sup>(3)</sup> M. H. STONE, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 20, 1934, p. 198; *Trans. Am. Math. Soc.*, 41, 1937, pp. 375-481.

<sup>(4)</sup> A. TARSKI, *Fund. Math.*, 24, 1935, pp. 191-192.

<sup>(5)</sup> Le procédé indiqué pour réaliser par des ensembles une algèbre booléenne ordinaire ou totale peut être étendu à une algèbre booléenne à opérations  $\cap$  et  $\cup$  dénombrables en faisant intervenir des systèmes  $s$  dénombrablement infinis. Si une réalisation existe, il en fournit une. Nous présumons qu'il n'en est pas toujours ainsi.

<sup>(6)</sup> HAUPT-AUMANN, *Differential- und Integralrechnung*, 3, 1938, p. 16.

<sup>(7)</sup> C. R. Congrès Math. Pays Slaves, 1929, pp. 312-313.



presque partout nulle. La fonction auxiliaire  $\theta = \theta_\beta$  de Nikodym est une fonction  $\psi_\beta$ -mesurable quelconque avec  $0 \leq \theta_\beta(s) \leq 1$ . Si en particulier pour tout  $\beta < \omega_\alpha$ , nous choisissons une fonction  $\theta_\beta$  constante, considérant  $\mathcal{S}$  comme  $= \{0, 1\}^{\mathfrak{s}_\alpha}$ , la mesure  $\varphi$  apparaît à une constante près comme le produit de  $\mathfrak{s}_\alpha$  mesures  $\mu_\beta$  binaires <sup>(8)</sup> :  $\mu_\beta\{0\} = \theta_\beta$ ,  $\mu_\beta\{1\} = 1 - \theta_\beta$ . Dans le cas où  $\theta_\beta = 1/2$ , nous obtenons une mesure que nous appelons *mesure canonique* ou *universelle* d'ordre  $\mathfrak{s}_\alpha$  <sup>(9)</sup>.

### 3. Critère d'additivité conditionnelle pour une fonction jordanienne d'ensemble.

— Soit  $\gamma$  une fonction non négative finie additive au sens restreint définie sur un corps restreint  $\mathcal{A}$  (corps de Hausdorff) de sous-ensembles d'un ensemble  $E$ . Procédant comme dans 1 à partir d'une famille génératrice de  $\mathcal{A}$ , nous définissons les sous-ensembles  $\mathcal{H}$  et  $\mathcal{H}^*$  de  $\mathcal{S}$ . Nous désignons par  $\varphi$  la fonction  $\gamma$  transportée par  $\mathcal{J}$  sur les  $\mathcal{H}$ -agréats, par  $\varphi_B$  son prolongement borélien. Alors, une condition nécessaire et suffisante <sup>(10)</sup> pour que  $\gamma$  soit conditionnellement additive est que  $\varphi_B(\mathcal{H} - \mathcal{H}^*) = 0$ . La mesure  $\gamma_B$  est alors isomorphe à la mesure  $\varphi_B$ . Ainsi, soit  $\mu$  la mesure canonique d'ordre  $\mathfrak{s}_\alpha$  sur  $\mathcal{S}$ , si  $\mathcal{S}^*$  désigne l'ensemble des suites  $s$  telles qu'à partir d'un indice  $\beta < \omega_\alpha$ , les  $s_\lambda$  soient tous,  $= 0$  ou tous,  $= 1$  et si nous posons pour tout agrégat  $\mathcal{A}$  de  $\mathcal{S}$  :  $\gamma(\mathcal{A}^*) = \mu(\mathcal{A})$  où  $\mathcal{A}^* = \mathcal{S}^* \cdot \mathcal{A}$ , pour  $\mathfrak{s}_\alpha > \mathfrak{s}_0$ ,  $\gamma$  est conditionnellement additive et  $\gamma_\beta$  est isomorphe à  $\mu$ .

*Application.* —  $\mathcal{R}$  désignant un réseau binaire sur le segment  $[0, 1]$  à mailles mesurables  $L$ , nous l'appelons *dérivant* <sup>(11)</sup> s'il jouit de l'une ou l'autre des propriétés équivalentes suivantes : *a.* le théorème de la densité est valable pour ce réseau; *b.* l'ensemble des agrégats (finis) de  $\mathcal{R}$  est dense dans l'espace de la mesure (espace de Nikodym-Aronszajn). Alors, s'il existe un réseau  $\mathcal{R}$  dérivant dont les extrémités soient de puissance  $\mathfrak{s}_1$  et si nous admettons l'hypothèse du continu, la mesure lebesguienne linéaire admet un prolongement isomorphe à la mesure canonique d'ordre  $\mathfrak{s}_1$  (G. Choquet et Chr. Pauc).

### ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctionnelles bilinéaires.

Note de M. PAUL LÉVY, présentée par M. Joseph Pérès.

D'après un théorème connu de Fr. Riesz, l'expression la plus générale d'une fonctionnelle  $\Phi[u(s, t)]$ , continue et linéaire dans le champ des fonctions  $u(s, t)$ ,

<sup>(8)</sup> La construction d'une telle mesure généralise, sans faire intervenir de difficultés nouvelles, la construction de la mesure produit dénombrable (Z. LOMNICKI et S. ULAM, *Fund. Math.*, 23, 1934, pp. 237-278).

<sup>(9)</sup> M. J. Dieudonné nous l'avait communiquée comme exemple de mesure non séparable, la définissant comme une mesure de Haar sur la  $\mathfrak{s}_\alpha^{\text{ième}}$  puissance du groupe binaire.

<sup>(10)</sup> Ce critère est immédiatement applicable à la construction d'une mesure dans l'espace de Baire (W. FELLER und TORNIER, *Math. Ann.*, 107, 1933, pp. 165-187) ainsi qu'à la construction de M. J. Favard (*Journ. de Math.*, 21, 1942, pp. 277-288). Dans les deux cas la compactification nécessite l'introduction de  $\mathfrak{s}_0$  points accessoires.

<sup>(11)</sup> R. DE POSSEL, *Comptes rendus*, 201, 1935, pp. 579-581.



elles-mêmes définies et continues dans le carré  $0 \leq s \leq 1, 0 \leq t \leq 1$ , est

$$(1) \quad \Phi[u(s, t)] = \int_0^1 \int_0^1 u(s, t) d_s d_t F(s, t),$$

la fonction  $F(s, t)$  étant à variation bornée, c'est-à-dire que

$$(2) \quad \int_0^1 \int_0^1 |d_s d_t F(s, t)| < \infty.$$

Si  $u(s, t)$  est de la forme  $x(s)y(t)$ ,  $\Phi$  se réduit à la fonctionnelle bilinéaire

$$(3) \quad \Phi[x(s)y(t)] = \int_0^1 \int_0^1 x(s)y(t) d_s d_t F(s, t),$$

et  $\Phi[x(s)x(t)]$  est une fonctionnelle entière et homogène du second degré en  $x(s)$ .

Il ne semble pas qu'on ait jusqu'ici signalé que la condition (2), évidemment suffisante, n'est pas nécessaire pour que l'expression (3) soit bien définie et continue quand  $x(s)$  et  $y(t)$  décrivent le champ des fonctions continues définies dans l'intervalle  $(0, 1)$ . Cela revient à dire qu'il existe des fonctionnelles linéaires  $\Phi[u(s, t)]$ , bien définies et continues dans le champ des fonctions continues de la forme  $x(s)y(t)$ , par suite aussi, quel que soit l'entier  $n$ , dans le champ des fonctions continues de la forme

$$u(s, t) = x_1(s)y_1(t) + x_2(s)y_2(t) + \dots + x_n(s)y_n(t),$$

et dont la définition n'est pas prolongeable dans tout le champ des fonctions continues des deux variables  $s$  et  $t$ .

Pour le montrer, utilisons le fait connu qu'une série de la forme

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n c_n \cos n\pi s \quad (\varepsilon_n = \pm 1, c_n \geq 0)$$

peut, sans être absolument convergente, être la série de Fourier d'une fonction continue  $2\varphi(s)$ . Il en est alors de même de la série

$$(4) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n c_n \sin n\pi s \sin n\pi t = \varphi(s-t) - \varphi(s+t).$$

Prenons alors pour  $x(s)$  et  $y(t)$  deux fonctions de carrés sommables définies par les séries de Fourier

$$\sum a_n \sin n\pi s \quad \text{et} \quad \sum b_n \sin n\pi t \quad \left( \sum a_n^2 \quad \text{et} \quad \sum b_n^2 < \infty \right).$$

La série  $\sum \varepsilon_n a_n b_n$ , étant absolument convergente, représente une fonctionnelle



bilinéaire que l'on peut mettre sous la forme (3) en posant

$$(5) \quad F(s, t) = \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \frac{\cos n\pi s \cdot \cos n\pi t}{n^2}.$$

Elle est bien définie et continue dans le champ des fonctions  $x(s)$  et  $y(t)$  de carrés sommables, et *a fortiori* dans le champ des fonctions continues.

Si d'autre part nous voulons calculer sa valeur pour la fonction (4), le calcul formel donne

$$\sum \varepsilon_n^2 c_n = \sum c_n = \infty.$$

D'une manière précise, si les  $\varepsilon_n$  ont été choisis de manière que les sommes partielles  $u_n(s, t)$  de la série (4) soient bornées dans leur ensemble, on obtient ainsi une suite de fonctions continues et bornées pour lesquelles la fonctionnelle  $\Phi$  a des valeurs indéfiniment croissantes, ce qui prouve bien que la fonction (5) ne vérifie pas la condition (2).

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Généralisation des théorèmes de Jacobi et de Poisson.* Note de M. NICOLAS SALTYSKOW, présentée par M. Élie Cartan.

Il s'agit d'étendre les théorèmes en question, utilisés dans la recherche des intégrales des équations linéaires aux dérivées partielles du premier ordre, par différentiation, aux systèmes d'équations que nous appellerons *semi-normaux*. Ces derniers systèmes sont d'un fréquent usage dans la théorie des équations aux dérivées partielles.

Considérons à cet effet le système des  $m + m'$  équations

$$(1) \quad X_i(f) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m, m+1, \dots, m+m'),$$

où  $X_i(f)$  désigne un opérateur linéaire par rapport aux dérivées  $\partial f / \partial x_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ;  $n > m + m'$ ). Le système (1) sera dit *semi-normal*, s'il est formé de deux groupes de  $m$  et de  $m'$  équations, celles de l'un des groupes étant en involution entre elles, ainsi qu'avec chacune des équations de l'autre groupe, tandis que ces dernières engendrent un système fermé d'équations.

Le théorème suivant généralise celui de Jacobi, qui s'applique aux systèmes Jacobiens d'équations linéaires ou aux systèmes normaux :

*Étant donné un système semi-normal d'équations linéaires aux dérivées partielles à une seule fonction inconnue, l'opérateur du premier membre de chacune des équations de n'importe quel groupe d'équations étudiées, appliqué à l'intégrale du second groupe d'équations considérées, détermine une intégrale de ce dernier groupe d'équations.*

La démonstration du théorème énoncé est immédiate. Il suffit pour cela de former les différences entre les opérateurs doubles des premiers membres des équations considérées.



Passons à présent à un système normal d'équations aux dérivées partielles, non linéaires, en posant  $\partial z / \partial x_s = p_s$  :

$$(2) \quad F_i(x_1, x_2, \dots, x_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m).$$

Supposons que le système correspondant des équations linéaires des caractéristiques

$$(3) \quad (F_i, f) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m)$$

admette le groupe fonctionnel des  $m'$  intégrales distinctes  $f_1, f_2, \dots, f_{m'}$  ( $1 < m' \leq n - m$ ), sans fonctions distinguées. Considérons le système des  $m$  équations linéaires aux dérivées partielles qui servent à définir, en nous exprimant brièvement, les invariants différentiels du groupe fonctionnel des intégrales des caractéristiques considéré

$$(4) \quad (f_{ij}, f) = 0 \quad (j = i, 2, \dots, m').$$

Ce dernier système est fermé. Cependant chacune des équations (4) est en involution avec les équations des caractéristiques (3). Par conséquent, l'ensemble des équations (3) et (4) représente un système semi-normal. Les opérateurs du théorème précédent s'expriment actuellement par les parenthèses de Poisson, et il en résulte le nouveau théorème généralisant celui de Poisson, sous la forme suivante :

*Les parenthèses de Poisson formées par le premier membre d'une équation quelconque d'un système normal d'équations aux dérivées partielles du premier ordre, non linéaires, et un invariant différentiel du groupe fonctionnel des intégrales des caractéristiques du système d'équations partielles considérées déterminent un invariant différentiel du même groupe fonctionnel des intégrales des caractéristiques.*

ÉLASTICITÉ. — *Étude dynamique d'une liaison à flexibilité variable.*

Note<sup>(1)</sup> de M. JEAN-ALBERT GRÉGOIRE, présentée par M. Armand de Gramont.

*Flexibilité.* — Si, dans un système en équilibre, où une force  $P$  agit en un point  $S$ , on fait varier la force de  $dP$  et que le point  $S$  vienne de ce fait en  $S_1$ , en appelant  $dy$  le déplacement  $SS_1$ , la flexibilité  $F$  est définie par  $F = dy/dP$ .

Considérons un bras pivotant autour d'un point  $O$ , à l'extrémité duquel agit une force  $P$  perpendiculaire à ce bras et toujours dirigée dans le même sens (*fig. 1*).

A un point quelconque  $M$  du bras situé à une distance  $r$  de  $O$  est accroché un ressort à boudin dont l'autre extrémité est attachée à un point fixe  $Q$  dont la distance à  $O$  est  $l$ . Ce ressort à boudin, d'une flexibilité constante  $f$ , a une longueur  $a_0$  pour une tension nulle.

(1) Séance du 2 janvier 1946.



Le problème peut se poser de la façon suivante :

1° Déterminer la flexibilité  $F$  à l'extrémité du bras en fonction de la longueur  $d$  du bras, la flexibilité  $f$  du ressort, la longueur  $a_0$  du ressort pour une tension nulle, les longueurs  $l$  et  $r$ , l'angle  $\alpha$  qui détermine la position du bras et qu'on fait varier de 0 à 360°.

2° Rechercher la variation de  $F$  lorsque  $\alpha$  varie de 0 à 360° et établir une courbe correspondante.

3° Définir l'influence des différents paramètres  $l$ ,  $r$  et  $a_0$  sur l'allure de la courbe de  $F$  en fonction de  $\alpha$ .

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Les calculs, trop longs pour être transcrits ici, donnent la valeur de  $F$ , en fonction de  $d$ ,  $f$ ,  $a_0$ ,  $l$ ,  $r$  et  $\alpha$

$$(1) \quad F = f \frac{d^2}{rl} \frac{1}{\cos \alpha - \frac{a_0}{rl} \frac{(l - r \cos \alpha)(l \cos \alpha - r)}{(r^2 + l^2 - 2rl \cos \alpha)^{\frac{3}{2}}}}$$

2° En donnant à  $d$ ,  $f$ ,  $a_0$ ,  $l$  et  $r$  des valeurs arbitraires correspondant à une application pratique dont nous parlerons plus loin, on obtient la courbe reproduite sur la figure 2 qui détermine les valeurs de  $F$  dans l'intervalle de 0 à 180°.

3° L'examen de la figure 1 et de la formule (1) montre que l'influence des paramètres  $l$  et  $r$  peut être réduite à celle du rapport  $l/r$ .

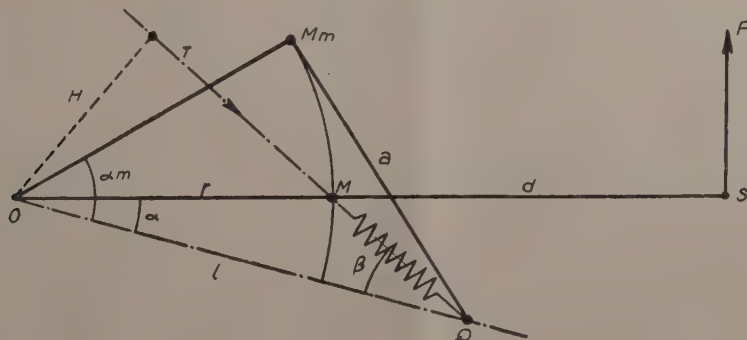


Fig. 1.

D'autre part il faut différencier l'influence des paramètres  $l/r$  et  $a_0$ . C'est ainsi que, si,  $a_0$  restant fixe, on fait varier  $l/r$ ; l'influence de  $l/r$  n'est pas la seule et elle s'ajoute à celle de  $a_0$ . On a trouvé un procédé pour séparer l'influence de ces deux paramètres.

On constate, après avoir tracé des faisceaux de courbes :

$a$ . que l'influence de  $a_0$  est capitale et qu'elle intervient sur le sens de la flexibilité et sur la position des points particuliers de la courbe. En particulier, la valeur de  $\alpha$  qui donne la valeur minimum de  $F$ , croît lorsque  $a_0$  croît.



b. que le rapport  $l/r$  a beaucoup moins d'influence sur l'allure des courbes.

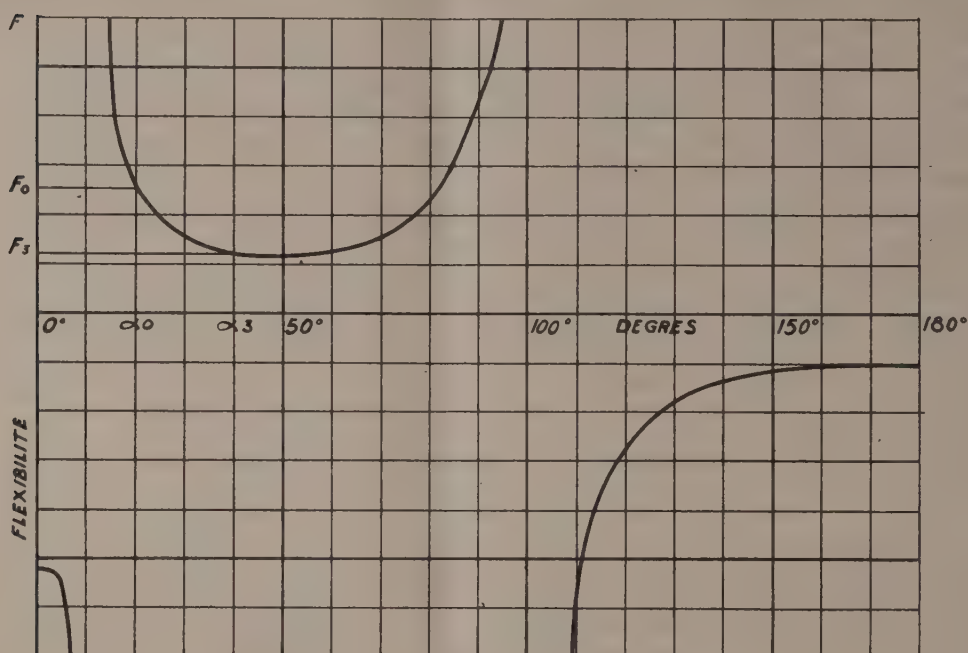


Fig. 2.

*Conclusion.* — Cette étude, plus simple dans son énoncé que dans sa solution, permet de résoudre un problème de mécanique automobile dont la solution a fait l'objet de nombreuses recherches : la suspension à flexibilité variable. On voit sur la figure 2 qu'en utilisant le système dans la zone  $\alpha_0$ ,  $\alpha_3$ , les flexibilités sont positives et décroissantes et répondent ainsi aux conditions recherchées.

Des essais pratiques ont confirmé les résultats de cette théorie et l'exactitude de nos prévisions.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Application des vibrations forcées à l'étude des qualités mécaniques de la matière.* Note <sup>(1)</sup> de M. JEAN COMMELIN, présentée par M. Albert Caquot.

M. Le Rolland <sup>(2)</sup> a montré que le phénomène des *pendules sympathiques de Savart*, observé lors du couplage de deux systèmes oscillants (pendules) par l'intermédiaire d'un support commun plus ou moins rigide, était susceptible de nombreuses applications concernant la détermination des qualités mécaniques de la matière.

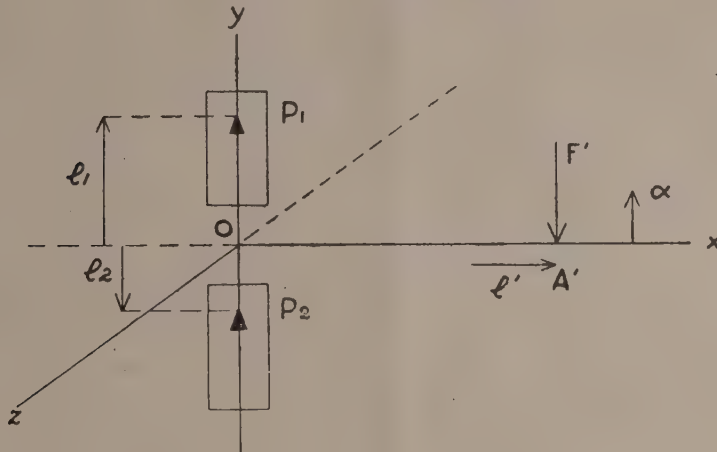
<sup>(1)</sup> Séance du 19 novembre 1945.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 336; 196, 1933, p. 536; *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, 47, 1944; *Plastiques*, 1, 1945, III, p. 68; IV, p. 106.



Il est possible, avec un même appareil, d'effectuer la détermination de toutes les qualités mécaniques de la matière éprouvée à la traction, compression, dureté, flexion, torsion et combinaison de ces essais, sous charges variables et dans les conditions physiques les plus différentes :

Soient deux pendules de gravité de même masse et même période dont les couteaux sont fixés dans un plan vertical susceptible de pivoter autour d'un axe Oz situé dans ce plan. Dans le cas où l'axe Oz est horizontal, la projection sur un plan perpendiculaire à Oz donne la figure ci-dessous :



Les axes de rotation des pendules sont rigidement assujettis à deux flasques oscillant autour de l'axe Oz auxquelles sont liés les axes  $xoy$ . Soit  $F'$  la force vibratoire produite, au point  $A'$  du bras de levier  $Ox$ , et appliquée à la matière, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un système mécanique convenablement adapté.

Avec les hypothèses simplificatrices suivantes : inertie des flasques négligeable, réaction des pendules indépendante de la petite rotation  $\alpha$  de  $xoy$ , matière essayée douée d'une élasticité parfaite, nous obtenons les expressions suivantes pour les élongations  $\theta_1$  et  $\theta_2$  des pendules (de période  $T = 2\pi/\omega$ )

$$\theta_1 \left( \frac{l_1}{l_2} + \frac{l_2}{l_1} \right) = \theta_0 \left( \frac{l_2}{l_1} \cos \omega t + \frac{l_1}{l_2} \cos \omega' t \right),$$

$$\theta_2 \left( \frac{l_1}{l_2} + \frac{l_2}{l_1} \right) = \theta_0 \left( \cos \omega' t - \cos \omega t \right),$$

les conditions initiales étant  $t = 0$ ,  $\theta_1 = \theta_0$ ,  $\theta_1' = 0$ ,  $\theta_2 = 0$ ,  $\theta_2' = 0$  (autrement dit, le pendule moteur  $P_1$  est lancé à vitesse nulle, le pendule récepteur  $P_2$  étant au repos).

L'oscillation  $\alpha(t)$  du corps de l'appareil est une fonction sinusoïdale du temps de période  $2\pi/\omega'$ .



Les pulsations  $\omega$  et  $\omega'$  ayant des valeurs voisines, les pendules  $P_1$  et  $P_2$  effectuent des battements périodiques et alternés. Toutefois l'amplitude du pendule moteur  $P_1$  présente des variations d'autant moins nettes que les rapports  $l_1/l_2$  ou  $l_2/l_1$  sont plus grands : l'énergie du pendule tend à devenir constante, aux pertes près, dues aux résistances passives et au frottement intérieur de la matière.

La durée  $\tau$  des battements du pendule récepteur  $P_2$  est liée à la rigidité  $K$  (définie comme le rapport de la force  $F'$  exercée par l'appareil au déplacement de son point d'application  $A'$ ) par la relation

$$K = \frac{4\pi^2 M}{T^3} \frac{l_1^2 + l_2^2}{l'^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{2-\varepsilon} \left[ \frac{Mh^2}{I} + \left( 1 - \frac{Mh^2}{I} + \frac{J}{M(l_1^2 + l_2^2)} \right) \varepsilon(2-\varepsilon) \right] \tau,$$

$M$ , masse des pendules;  $I$ , moment d'inertie des pendules par rapport à leur axe de rotation;  $h$ , distance de leur centre de gravité à l'axe de rotation;  $J$ , moment d'inertie par rapport à  $Oz$  du corps de l'appareil et des masses appliquées pour des essais en charge;  $J$  peut être maintenu invariable en utilisant l'appareil exactement équilibré, la matière étant mise directement en tension par un dispositif symétrique approprié.

laquelle, pour les valeurs de  $\varepsilon = T/\tau$  suffisamment petites peut s'écrire

$$K = \frac{2\pi^2 M}{T^3} \frac{Mh^2}{I} \frac{l_1^2 + l_2^2}{l'^2} \tau.$$

$\varepsilon$  étant proportionnel au rapport de l'énergie mise en jeu dans la déformation, à l'énergie des pendules, la réduction de  $\varepsilon$  diminue les effets du frottement intérieur. Celui-ci se manifeste par la substitution, aux arrêts du pendule récepteur, de minima d'amplitude de moins en moins nets et peut nécessiter l'emploi de pendules de gravité dont l'amortissement est inférieur à celui des pendules à lames élastiques. Les expériences en cours ont montré qu'avec un appareil de caractéristiques répondant aux conditions précédentes, il est possible d'obtenir, par réglage de  $l'$ , un premier arrêt du pendule récepteur suffisamment net, malgré le frottement intérieur de la matière étudiée : dans le cas d'essai de matériaux à frottement intérieur élevé,  $\tau$  peut encore être obtenu avec une grande précision, par enregistrement photographique du mouvement du pendule récepteur. Il est également intéressant d'enregistrer les mouvements du pendule moteur et du corps de l'appareil. Les courbes obtenues permettent d'étudier le frottement intérieur ainsi que la réactivité et la plasticité.

#### MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION. — *Sur le néobéton.*

Note (1) de M. JEAN VILLEY, présentée par M. Albert Caquot.

On a signalé (2) l'intérêt des bétons à ossature et la possibilité d'élever la qualité du béton en élevant la limite inférieure de son ossature.

(1) Séance du 2 janvier 1946.

(2) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 689; 222, 1946, p. 42.



Un autre problème se pose, qui consiste à choisir la loi de granulométrie de l'ossature entre cette limite inférieure et sa limite supérieure.

Oubliant ses directives, les successeurs de Féret ont orienté leurs efforts vers la détermination de lois de granulométrie continue, en cherchant à y obtenir des compacités aussi élevées que possible. Ces lois sont définies par des relations  $p = f(g)$ , où  $p$  représente la proportion en masse, dans l'ossature, des éléments de grosseur  $(^3)$  inférieure ou égale à  $g$ .

Il y a là une erreur de principe, car maintenir invariable une ossature continue au cours de la fabrication est difficile, puisque cela exige de maintenir invariables les proportions des divers composants, en nombre théoriquement infini.

Il deviendra au contraire très facile de maintenir invariable, comme l'exige une fabrication de qualité, la composition d'une ossature constituée par un très petit nombre de composants individuellement invariables. Cette dernière condition sera pratiquement assurée si la grosseur des éléments de chacun d'eux reste comprise entre deux limites peu éloignées l'une de l'autre, dont le rapport  $\lambda$  définit la *largeur* de ce composant. Le rapport  $\alpha$ , entre la grosseur moyenne des éléments d'un composant et celle des éléments du composant plus petit qui le suit immédiatement, définit la *discontinuité* entre ces deux éléments.

Nous appellerons *néobétons* les bétons dont l'ossature est ainsi constituée par un très petit nombre de composants (3 en général) de largeurs  $\lambda$  petites vis-à-vis de leurs discontinuités  $\alpha$ . Leur préparation est facile avec des broyeurs en cascade, car chacun d'eux rend une fraction importante de la masse qu'on lui fournit, dans un intervalle assez étroit au voisinage de son maximum.

La sécurité de fabrication ainsi assurée aux néobétons suffirait à justifier leur emploi. Mais il se trouve de plus que les ossatures très discontinues comportent de meilleures compacités que les meilleures ossatures continues de mêmes grosseurs extrêmes, c'est-à-dire qu'elles exigeront moins de ciment pour la même qualité. Les expériences de Féret conduisaient à prévoir cet effet favorable des discontinuités. Elles ont en effet montré que, partant d'un sable continu de largeur  $\lambda = G/g$  notable, on augmente sa compacité en supprimant les éléments moyens. Cela conduit, à la limite, à préconiser une ossature discontinue binaire formée avec les éléments extrêmes  $G$  et  $g$ .

Si  $\beta_0$  est la compacité de l'un des éléments purs, la compacité de ce mélange binaire augmente progressivement avec  $\alpha_2 = G/g$ , mais de plus en plus lentement, pour tendre vers  $\beta_0 + (1 - \beta_0)\beta_0 = 2\beta_0 - \beta_0^2$  lorsque  $\alpha_2$  devient infiniment grand.

Si  $\alpha_3 = \sqrt{G/g}$  devient lui-même grand, il y aura un bénéfice évident à passer

(<sup>3</sup>) Nous prenons, avec M. Caquot, comme élément linéaire caractéristique de la dimension d'un grain, sa *grosseur*  $g = 10 \frac{v}{s}$ , définie comme égale à 10 fois son *rayon moyen*.



à l'ossature ternaire de discontinuité  $\alpha_3$ , dont la compacité tend vers

$$\beta_0 + (1 - \beta_0)\beta_0 + [1 - (2\beta_0 - \beta_0^2)]\beta_0$$

lorsque  $\alpha_3$  augmente indéfiniment.

Toutefois le rapport  $G/g$  des grosseurs extrêmes des éléments de l'ossature est limité, et ne dépassera guère en pratique la valeur 150. Le calcul appliqué par M. Caquot pour évaluer la compacité lorsque la discontinuité  $\alpha$  est finie (ce qui fait intervenir les effets de paroi) conduit à prévoir qu'alors la compacité maxima de l'ossature ternaire sera supérieure à celle de l'ossature quaternaire de discontinuité  $\alpha_s = \sqrt[3]{G/g}$ , et *a fortiori* à celle de l'ossature continue à laquelle on arrive à la limite en augmentant indéfiniment le nombre des composants insérés entre les deux composants extrêmes  $G$  et  $g$ .

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la constante diélectrique des métaux.*

Note de M. NICOLAS CABRERA, présentée par M. Albert Pérard.

1. Dans un travail récent sur les propriétés optiques des couches métalliques minces, j'ai signalé au passage une formule simple pour la constante diélectrique statique  $\varepsilon$  du métal massif <sup>(1)</sup>, obtenue en faisant tendre  $\nu$  vers zéro dans la formule classique pour la constante diélectrique dans un champ de fréquence  $\nu$ ,

$$(1) \quad \varepsilon = -\frac{4\pi m}{Ne^2} \sigma^2,$$

$m$  et  $e$  étant la masse et la charge de l'électron,  $N$  le nombre d'électrons libres par centimètre cube et  $\sigma$  la conductibilité. Je me propose de donner ici une justification directe de cette formule et d'en discuter le signe et l'application.

2. Soit un métal *parcouru par un courant* de densité  $j = \sigma E$ ; supposons que ses électrons libres peuvent être considérés comme tels au sens classique du mot (métaux alcalins, nobles et aluminium). Chacun des électrons obéit à l'équation

$$(2) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{e}{m} E, \quad \text{d'où} \quad v = -\frac{e}{m} t E \quad \text{et} \quad x = -\frac{e}{2m} t^2 E,$$

où  $v$  et  $x$  sont la vitesse et le déplacement supplémentaires dus au champ  $E$ . Or les électrons ne sont entièrement libres qu'entre deux collisions avec les ions du réseau, collisions que nous supposerons inélastiques; autrement dit, l'effet du champ est entièrement détruit lors de chaque collision. Immédiatement après  $x = v = 0$ ; au bout d'un temps  $\tau$  moyen l'électron subit une nouvelle collision. Pour un temps  $\tau/2$  les valeurs de  $v$  et  $x$  sont

$$\bar{v} = -\frac{e\tau}{2m} E, \quad x = -\frac{e\tau^2}{4m} E.$$

(1) *J. de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, 6, 1945, p. 248, form. (8).

Calculons maintenant les densités de courant et de polarisation

$$j = \sigma E = N(-e) \bar{v} = \frac{N e^2}{2m} \tau E, \quad P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E = N(-e) \bar{x} = \frac{N e^2}{4m} \tau^2 E.$$

En posant, dans l'expression de  $\varepsilon$ ,  $\tau$  en fonction de  $\sigma$ ,

$$(3) \quad \varepsilon = \frac{4\pi m}{N e^2} \sigma^2;$$

nous retrouvons donc la formule (1) au signe près.

3. La raison de ce changement de signe vient de ce que lorsqu'on considère le comportement du métal dans un champ électromagnétique de fréquence suffisamment élevée, on prend la moyenne sur une période; il n'est donc pas toujours justifié de revenir ensuite au cas statique en faisant  $\nu = 0$ . En effet, laissons de côté pour simplifier les collisions avec le réseau; si l'on pose dans l'équation différentielle (2)  $E = E_0 \cos \omega t$ , on a

$$x = -\frac{e}{m\omega^2} (1 - \cos \omega t) E_0 = -\frac{e}{m\omega^2} \frac{1 - \cos \omega t}{\cos \omega t} E.$$

Pour  $\omega t \sim 0$ , on retrouve l'équation (2) pour  $x$ ; mais si  $\omega t \gg 2\pi$ , on commence par prendre la moyenne dans une période  $2\pi/\omega$ , ce qui donne la valeur  $x = eE/m\omega^2$ , où le signe  $-$  disparaît et ne compense plus celui de  $P = -Nex$ .

4. La formule (3) n'est évidemment pas applicable lorsqu'il n'y a pas de courant. Supposons par exemple une lame métallique de largeur  $2x_0$ , placée dans un champ  $E_0$  uniforme, normal à la lame. L'induction à l'intérieur est donnée par  $D = \varepsilon E = E_0$ ; le champ intérieur  $E = -dV/dx$  est dû à  $E_0$  et à la charge d'espace  $e(N_0 - N)$ , où  $N_0$  est le nombre constant d'ions positifs par centimètre cube et  $N(x)$  celui d'électrons libres.

Par l'application de la méthode de Thomas-Fermi <sup>(2)</sup> à l'équation

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = 4\pi e(N - N_0),$$

où

$$N_0 = \frac{\pi}{3} \left( \frac{8me}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \Phi^{\frac{3}{2}}, \quad N = \frac{\pi}{3} \left( \frac{8me}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\Phi + V)^{\frac{3}{2}};$$

en admettant  $V \ll \Phi$  et en imposant la condition limite  $E = E_0$  pour  $x = \pm x_0$ , on arrive à

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{\text{ch } qx_0}{\text{ch } qx}, \quad q^2 = \frac{16\pi^2 me^2}{h^2} \left( \frac{3N_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

D'après les valeurs de  $q^{-1}$  (Cu :  $q^{-1} \sim 0,6 \text{ \AA}$ ) et pour des  $x_0$  ordinaires, on déduit que  $\varepsilon = e^{\eta(x_0 - |x|)} \sim \infty$ , sauf très près de la surface ( $x_0 - |x| \sim 10 \text{ \AA}$ ), où  $\varepsilon$  diminue rapidement.

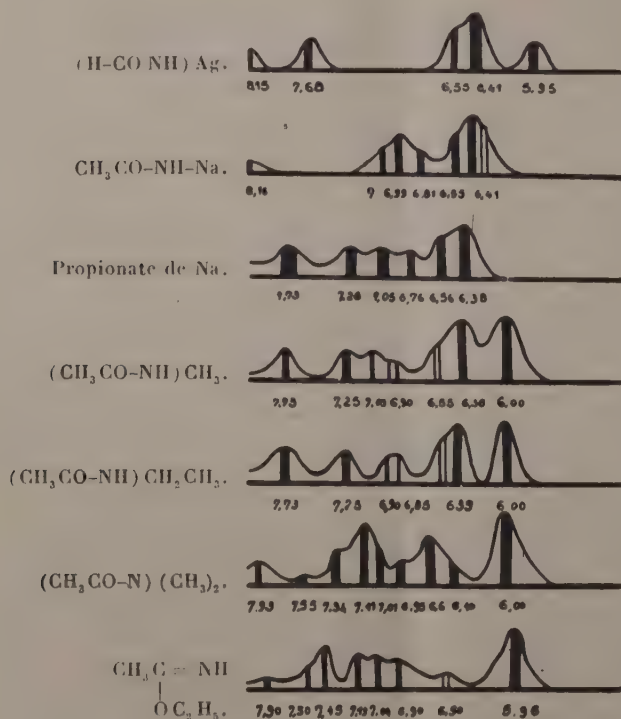
<sup>(2)</sup> MOTT et JONES, *Prop. of Metals a. Alloys*, Oxford, 1936, p. 87; F. WOLF, *Ann. der Physik*, 41, 1942, p. 103.



5. Si le champ n'est pas normal à la lame (supposée indéfinie), la constante diélectrique sera donnée par la formule (3) dans la direction tangentielle ( $\epsilon_t$ ) et par la formule (4) dans la direction normale ( $\epsilon_n$ ).

SPECTROCHIMIE. — *Sur le spectre infrarouge et la structure des peptides, amides substituées et dérivés métalliques des amides.* Note <sup>(1)</sup> de M. **HENRI LENORMANT**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons précédemment observé <sup>(2)</sup> que les spectres infrarouges des peptides et amides substituées sont semblables et caractéristiques de la liaison peptidique  $R-CO-NH R'$ . Nous avons remarqué également que la courbe d'absorption est anormale. En particulier la bande  $C=O$  que la formule classique fait prévoir vers  $5\mu,80$  est absente.



Des anomalies spectrales apparaissent également dans le spectre Raman [Kohlrusch et Seka <sup>(3)</sup>, Sannier et Poremski <sup>(4)</sup>] et dans d'autres régions de l'infrarouge [M. et R. Freymann <sup>(5)</sup>, Buswell, Rodebush et Roy <sup>(6)</sup>, J. Lecomte

<sup>(1)</sup> Séance du 19 novembre 1945.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 545.

<sup>(3)</sup> *Z. phys. Chem.*, B, 43, 1939, p. 355.

<sup>(4)</sup> *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 1629.

<sup>(5)</sup> *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1850; *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 11.

<sup>(6)</sup> *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2444.

R. Freymann (<sup>7</sup>)]. Elles ont été attribuées par tous ces auteurs à la présence de liaisons hydrogène. La réalité de cette liaison ne peut être discutée, surtout depuis les travaux de Buswell, Rodebush et Roy (<sup>6</sup>), mais paraît insuffisante pour expliquer les anomalies que nous avons observées :

1° parce que les amides disubstituées ont une absorption anormale, bien que l'absence de NH élimine toute possibilité de chélation;

2° parce que nous avons constaté que la dilution qui rompt les associations moléculaires, comme en témoignent les modifications du spectre dans la région de 3 $\mu$  [Buswell, Radebush et Roy (<sup>6</sup>)] est sans influence sur l'absorption dans la région de 5 à 8 $\mu$ ;

3° enfin parce que les cycles formés par les amides ont 8 atomes, alors que ceux proposés par Ellis et Bath (<sup>8</sup>) pour les peptides, et qui sont les seuls possibles, en comportent 10 et qu'il paraît peu vraisemblable que des cycles différents aient des fréquences identiques.

D'autre part nous avons été frappé par l'analogie qui existe entre les spectres des amides substituées et celui des sels d'acides gras. Notamment on observe dans les deux cas une bande double et forte à 6 $\mu$ , 40-6 $\mu$ , 55 et une bande moyenne vers 7 $\mu$ , 75. On sait que, dans les sels d'acides gras, la première de ces bandes représente la vibration antisymétrique et la seconde la vibration symétrique de valence de la molécule triangulaire  $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$  (1).

Ainsi nous avons été amené à considérer, au moins comme hypothèse de travail, une structure analogue pour les amides substituées, avec résonance des atomes d'azote et d'oxygène réalisant une molécule du type suivant  $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow N \\ H \end{smallmatrix}$  (2), dont les fréquences sont semblables à celle de (1), en

raison des valeurs très voisines des masses et des forces mises en jeu.

Par contre l'existence de ces modes de vibration suppose que le radical substitué n'est pas fixé uniquement à l'azote mais indifféremment à l'azote ou à l'oxygène, ou mieux à l'ensemble de la molécule. Il faut donc écrire la formule

d'une amide substituée  $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow N \\ H \end{smallmatrix} \left[ R' \right]$ .

L'inconvénient est que, dans cette hypothèse, la bande 6 $\mu$  ne reçoit pas d'explication. Cependant on peut supposer que la forme précédente existe à l'état d'équilibre avec une forme imino-éther. Ces derniers possèdent une forte bande attribuée à C=N précisément à 6 $\mu$ . Cette dernière hypothèse n'est pas très satisfaisante *a priori*, étant donnée l'intensité de la bande 6 $\mu$  des amides et la proportion vraisemblablement faible de forme imino-éther en équilibre.

(<sup>7</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 8, 1941, p. 601.

(<sup>8</sup>) *J. Chem. phys.*, 42, 1938, pp. 108-723.



Toutefois le cas des dérivés métalliques des amides s'accorde remarquablement avec cette hypothèse.

En effet l'acétamide sodée, à laquelle pour des raisons purement chimiques on a attribué une structure amidique vraie, ne présente pas trace de bande 6<sup>u</sup>. Ce corps n'existerait que sous la forme de résonance. Au contraire le dérivé argentique de la formamide, auquel les chimistes accordent une structure imino-éther, présente une bande 6<sup>u</sup> moyenne, qui témoignerait de la présence d'une forme imino-éther en équilibre avec la forme de résonance.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *État liquide. Procédé de calcul de quelques grandeurs moléculaires.* Note (1) de M. **ROGER MÉRIGOUX**, présentée par M. Henri Villat.

En remarquant que la force d'interaction moléculaire

$$f(r) = \frac{a}{r^p} - \frac{b}{r^{p+n}} = a_k \frac{r^n - r_0^n}{r^k}$$

peut se représenter avec assez de fidélité par

$$f(r) = a_i \frac{r - r_0}{r^d},$$

on peut prendre  $n = 1$  dans la première expression et simplifier ainsi considérablement les calculs qui vont suivre.

Les expressions que j'ai déjà établies (2) pour l'énergie de dispersion JD et la tension superficielle  $\gamma$  s'écrivent

$$(1) \quad \mu \text{JD} = 2\pi \left( \frac{\mu N}{M} \right)^2 \frac{1}{3} \frac{a_k}{r_1^{k-5}} \left[ \frac{r_1}{k-5} - \frac{r_0}{k-4} \right],$$

$$(2) \quad \gamma = \frac{\pi}{\beta} \left( \frac{\mu N}{M} \right)^2 \frac{1}{8} \frac{a_k}{r_1^{k-5}} \left[ \frac{r_1}{k-6} - \frac{r_0}{k-5} \right].$$

En posant  $r_0 = r_i(1 + \delta)$ ,  $\delta$  étant une fraction de l'unité généralement située entre 0,1 et 0,2, on a

$$\mu \text{JD} = 2\pi \left( \frac{\mu N}{M} \right)^2 \frac{1}{3} \frac{a_k}{r_1^{k-5}} \frac{1 - \delta(k-5)}{(k-5)(k-4)},$$

$$\gamma = \frac{\pi}{\beta} \left( \frac{\mu N}{M} \right)^2 \frac{1}{8} \frac{a_k}{r_1^{k-5}} \frac{1 - \delta(k-6)}{(k-6)(k-5)}.$$

La division membre à membre de ces deux relations donne

$$r_1 = \beta \frac{8}{3} \left( \frac{k-6}{k-4} \right) \frac{2\gamma}{\mu \text{JD}} (1 - \delta),$$

(1) Séance du 12 décembre 1945.

(2) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 611; 222, 1946, p. 5.

qui se réduit, en négligeant les puissances de  $\delta$  supérieures à l'unité, à

$$r_0 = \left( \frac{k-6}{k-4} \right) D_0$$

où

$$D_0 = \beta \frac{8}{3} \frac{2\gamma}{\mu JD}.$$

On a donc

$$(3) \quad k = \frac{6D_0 - 4r_0}{D_0 - r_0}.$$

Or la relation

$$(4) \quad K_M = 1,8 \cdot 10^{32} \left( \frac{\mu}{M} \right)^{\frac{4}{\delta}} r_1^4$$

que j'ai établie (*loc. cit.*) donne, non pas  $r_0$ , mais  $r_1$  et le calcul par approximations successives se présente ainsi :

1° on appelle  $k_0$  la valeur approchée de  $k$  lorsqu'on remplace  $r_0$  par  $r_1$ ;

2° on remarque que  $\delta$  est en général compris entre  $1/(k-1)$  et  $1/(k-2)$ , sauf pour les très hautes températures ou les très hautes pressions qui tendraient à inverser le signe de la pression interne.

3° avec  $\delta$  on calcule  $r_0 = r_1(1 + \delta)$  et finalement la vraie valeur de  $k$  par la relation (3).

Les relations (1), (2) et (4), que l'on peut appeler *équations de structure* de l'état liquide à particules sphériques, sont donc équivalentes au système

$$K_M = 1,8 \cdot 10^{32} \left( \frac{\mu}{M} \right)^{\frac{4}{\delta}} r_1^4, \quad k_0 = \frac{6D_0 - 4r_1}{D_0 - r_1}, \quad \delta = \frac{1}{2} \frac{2k - 3}{(k-1)(k-2)}.$$

Ayant  $k$ ,  $r_0$ ,  $r_1$ , donc  $\delta$  qui caractérise la *pénétrabilité* des molécules, on peut, connaissant  $JD$  ou  $\gamma$ , calculer  $a_k$ , déterminer complètement  $f(r)$  et finalement le creux de potentiel  $\mathcal{F}(r_0)$ .

*Cas du mercure.* — En opérant à  $300^\circ$  où l'on peut prendre  $M = 200$ ,  $L = 70$ ,  $\gamma = 400$ ,  $\mu = 12,87$ ,  $K_M = 1,9$ .

On a  $r_1 = 2,52 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 3 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 0,2$ ,  $k = 6,66$ ,  $a_k = 1,7 \cdot 10^{-17}$ ,  $\mathcal{F}(r_0) = 7,5 \cdot 10^{-14}$ .

*Cas du tétrachlorure de carbone à  $20^\circ$ .* —  $M = 154$ ,  $L = 48$ ,  $\gamma = 26,8$ ,  $\mu = 1,6$ ,  $K_M = 2,45$ .

On a  $r_1 = 4,91 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 5,68 \text{ \AA}$  (coïncidant avec le diamètre de la sphère circonscrite à la molécule),  $\delta = 0,158$ ,  $k = 8,80$ ,  $a_k = 2,23 \cdot 10^{-61}$ ,  $\mathcal{F}(r_0) = 0,94 \cdot 10^{-14}$ .

*Cas du sulfure de carbone à  $46^\circ$ .* —  $M = 76$ ,  $L = 84,9$ ,  $\gamma = 28,5$ ,  $\mu = 1,23$ ,  $K_M = 2,25$ .

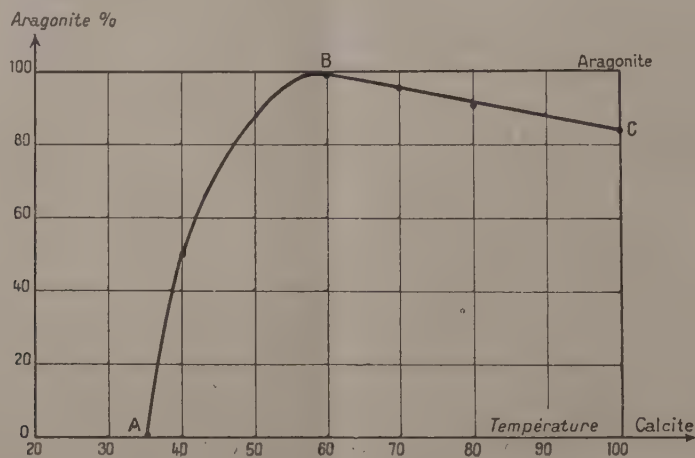
On a  $r_1 = 4,18 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 4,75 \text{ \AA}$  (équivalent sphérique de la molécule),  $\delta = 0,145$ ,  $k = 9,25$ .



CHIMIE MINÉRALE. — *Recherche des conditions physicochimiques de précipitation des trois formes cristallines du carbonate de calcium préparé par double décomposition du chlorure de calcium et du carbonate de sodium. Note* <sup>(1)</sup> de M. RENÉ FAIVRE, présentée par M. Paul Lebeau.

Aucune étude systématique de la précipitation du carbonate de calcium n'avait été effectuée jusqu'à ce jour, par suite de l'absence de méthodes d'identification et de dosage des phases en présence, la calcite rhomboédrique, l'aragonite orthorhombique pseudo-hexagonale et la vatérite forme hexagonale signalée pour la première fois par Gibson, Wyckoff et Merwin <sup>(2)</sup>.

Pour étudier ce problème, nous avons utilisé la chambre à focalisation associée au monochromateur que nous avons déjà employée <sup>(3)</sup>. Nous avons pu ainsi déceler jusqu'à 2 % d'aragonite ou 0,5 % de calcite dans un mélange des deux formes et effectuer des dosages à 2 % près, grâce à la mesure des intensités relatives des interférences.



Variation de la teneur en aragonite du carbonate de chaux précipité par double décomposition ( $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CaCl}_2$ ), en fonction de la température de précipitation.

Aux températures inférieures à 60°, on observe toujours la formation intermédiaire d'un précipité de vatérite très fine. Cette vatérite, particulièrement instable, se transforme très rapidement en calcite au contact de la liqueur mère; la présence de gaz carbonique dissous dans l'eau ou une élévation de température accélère considérablement cette transformation en calcite, qui, à sec, se fait vers 300°. Nous avons pu préparer de la vatérite pratiquement exempte

<sup>(1)</sup> Séance du 12 décembre 1945.

<sup>(2)</sup> *Am. J. Sci.*, 10, 1925, p. 325.

<sup>(3)</sup> R. FAIVRE et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. France*, 5<sup>e</sup> série, 11, 1944, p. 387; *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 29; R. FAIVRE, *ibid.*, 219, 1944, p. 73.

de calcite par précipitation à 30° de solutions additionnées d'alcool. Le précipité doit être séparé aussi rapidement que possible de la liqueur mère, puis lavé à l'alcool.

Si on laisse au précipité de carbonate de chaux le temps d'évoluer et de se déposer, on constate qu'il est formé uniquement de calcite aux températures inférieures à 35° environ. Mais on observe un mélange de calcite et d'aragonite aux températures comprises entre 35° et 100°. L'aragonite, moins instable que la vatérite, ne se transforme pratiquement pas, même par contact prolongé avec la liqueur mère. Aussi peut-on étudier les variations de composition du précipité en fonction de la température et les représenter par une courbe.

Nous interprétons cette courbe de la façon suivante : la partie descendante BC correspond au passage de la forme instable aragonite à la forme stable calcite par élévation de température; puisque la calcite observée au-dessous de 60° provient de la destruction de vatérite, intermédiairement formée, la portion ascendante AB représente le passage de la forme la plus instable, la vatérite, à la forme aragonite. Aux températures inférieures à 35° environ, on obtient de la calcite provenant de la destruction de la vatérite sous l'action du gaz carbonique dissous.

\* Si l'on fait abstraction de l'influence perturbatrice du gaz carbonique, l'ordre de précipitation des trois formes du carbonate de chaux est bien celui que laissent prévoir les considérations thermodynamiques : vatérite, aragonite, calcite. En pratique, la vatérite s'obtient pure à 30° dans les conditions que nous avons précisées, l'aragonite à 60°. Quant à la calcite, c'est elle que l'on obtient toujours aux températures inférieures à 35°, si on laisse au précipité le temps d'évoluer et de se déposer.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxydation du  $\beta$ -naphтол par le permanganate de potassium*. Note de M. MICHEL DELANNOY, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans l'oxydation permanganique, contrairement à ce qui se passe pour l' $\alpha$ -naphтол (1), qui fournit de l'acide phtalique avec un rendement théorique, on n'obtient avec le  $\beta$ -naphтол qu'une faible proportion, mais on recueille en plus une quantité importante de composés colloïdaux ou résineux. Aussi avons-nous entrepris de déterminer l'influence des divers facteurs de l'oxydation permanganique du  $\beta$ -naphтол en milieu acide (2).

Dans une *oxydation progressive* nous avons d'abord déterminé l'influence de l'acidité : en versant peu à peu  $\text{MnO}_4\text{K N}/1$  dans des prises d'essai de 1/1000 de molécule de naphтол en suspension dans 100 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dilué dont le titre

(1) HENRIQUES, *Ber. d. Chem. Ges.*, **21**, 1888, p. 1607.

(2) A. LEMAN et M. DELANNOY, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, **10**, 1943, p. 509; et **12**, 1945, pp. 539-540.



varie de 0,005 N à 2 N, à froid jusqu'à apparition d'oxydes bruns de Mn puis à chaud jusqu'à coloration rose persistante.

Nous avons constaté qu'à *froid* la proportion d'acide est un facteur activant de l'oxydation qui nécessiterait 23 atomes d'oxygène oxydant pour la combustion totale d'une molécule de naphthol. Soit :

Acidité (N).....	0,005	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	(1)	1,5	2
Atomes d'O ( $\alpha$ ).....	1,27	3,30	5,57	6,67	8,62	9,70	12,17	13,30	13,30

( $\alpha$ ) par molécule de naphthol.

A chaud, au contraire, une acidité initiale moyenne assure un taux d'oxydation plus avancée :

Acidité (N).....	0,005	0,02	0,05	0,1	0,3	0,5	(1)	2
Atomes d'O/mol.....	5,53	7,30	14,95	19,23	22,75	22,40	17,70	17,70

Dans une *oxydation massive* nous avons alors étudié les divers facteurs d'activation d'après la technique suivante : sur [0,0001] molécule de  $\beta$ -naphthol on fait agir 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/10, quantité largement suffisante pour l'oxydation totale, en faisant varier la quantité d'acide, la température et la durée de réaction; ensuite on arrête brusquement l'oxydation par l'addition d'une quantité excédentaire de  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  N/1, ou de sulfate ferreux pour les essais à 15°, on dose enfin l'excès de réducteur au moyen de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/1 en milieu acide.

Voici nos principales constatations pour des pH initiaux 1,8-1,4-0,8-0 :

1° *Influence de l'acidité*. — A *froid* le taux d'oxydation croît en raison directe de l'acidité; ainsi, pour une durée de réaction de 10 minutes à 15°, les taux sont 47, 53, 53 et 61 %; à *chaud* le taux d'oxydation décroît quand l'acidité augmente; pour une durée de réaction de 30 minutes à 50°, les taux sont 82, 76, 73 et 74; et pour 20 minutes à 80° : 100, 94, 88 et 84 %.

2° *Influence de la température*. — C'est le facteur le plus activant; ainsi le taux de 66 %, qui est atteint en 60 minutes à 15°, quelle que soit l'acidité, l'est en 5 minutes à 50° et en moins de 3 minutes à 80°.

3° *Influence de la durée de réaction*. — Les vitesses d'oxydation, toujours très grandes pendant les premières minutes, décroissent ensuite, et surtout quand le taux est voisin de 66 %; ce taux n'est pas dépassé à 15° quelle que soit la durée de réaction; il ne l'est que sous l'influence de la température et l'oxydation totale demande, pour un pH 1,8, un temps d'oxydation de 60 minutes à 50° et de 20 minutes à 80°.

Ce taux de 66 % constitue un palier de résistance. Normalement, en tenant compte de la résistance de l'acide phtalique à l'oxydation en milieu acide (<sup>3</sup>), on devrait avoir ce palier pour un taux de 33 %, soit 8 atomes.

(<sup>3</sup>) A. LÉMAN et M. DELANNOY, *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 322-324.

Ceci nous amène à faire l'hypothèse suivante : l'oxydation a pour résultat primaire la duplication de deux molécules de  $\beta$ -naphthol en di-naphthol; l'un des noyau s'oxyderait ensuite plus facilement que le second qui, seul, donnerait de l'acide phtalique.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons fait des oxydations sur des quantités plus importantes de naphthol-1/10 de molécule à froid, à pH 0, en un temps de 120 minutes avec des quantités variables de  $MnO_4K$ , calculées pour avoir une oxydation entre 8 et 16 atomes, soit au taux de 33 à 66 %.

C'est seulement dans les cas d'oxydation à 16 atomes que nous avons obtenu un résultat satisfaisant : 74 % du rendement théorique en acide phtalique, titré par dosage acidimétrique et aussi colorimétrique grâce à la fluorescéine. Dans les oxydations identiques, à 8 atomes, on obtient 10 % et à 11 et 14 atomes 20 %; dans ces derniers cas, à côté de l'acide phtalique, on trouve des quantités d'autant plus importantes de résines que le rendement phtalique est plus faible.

*Conclusions.* — 1° Dans l'oxydation du  $\beta$ -naphthol par le permanganate une acidité forte est un facteur d'activation à froid; au contraire, à chaud, la réaction est plus rapide en acidité faible ou moyenne.

2° La température accroît sensiblement la vitesse de réaction, et un taux de 66 %, qui demande 60 minutes à 15°, est atteint en 5 minutes à 50° et en moins de 3 minutes à 80°.

3° On constate une résistance à l'oxydation pour un palier de 66 % et seule la température permet de vaincre cette résistance.

4° Il semble que ce palier corresponde à la combustion totale d'une molécule de naphthol sur deux, l'autre n'étant oxydée qu'au terme acide phtalique.

Ceci expliquerait que le rendement en acide phtalique n'est jamais théorique comme dans l'oxydation de l' $\alpha$ -naphthol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention et structure de composés tétrahydro-furaniques par réduction de mélanges d'acétophérol et d'aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques.* Note de M. **JOSEPH WIEMANN**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré (1) que la réduction des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques pouvait conduire à des dérivés furaniques, si elle était effectuée à un potentiel de réduction suffisant, par exemple par le magnésium; la présente Note a pour but de montrer que cette réduction condensatrice pouvait aussi s'effectuer entre ces aldéhydes et l'acétophénone; les produits attendus ayant été obtenus déjà d'une autre façon (2), on pouvait aussi espérer avoir une confirmation de la structure présumée.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 1125; CH. GLACET et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1233; CH. GLACET, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1323; 209, 1940, p. 479; 218, 1944, p. 283.

(2) B. HELFERICH et M. GEHRKE, *Ber. d. chem. Ges.*, 54, 1921, p. 2644.



*Acroléine et acétophénone.* — Dans ce cas, contrairement au suivant, les rendements sont très mauvais; cela doit tenir à la fragilité du composé obtenu dans la synthèse effectuée par Helferich <sup>(2)</sup>, ils sont, en effet, à peu près du même ordre; deux moles d'acroléine et trois d'acétophénone n'ont donné qu'une vingtaine de grammes du produit attendu, passant de 120 à 135° sous 2<sup>mm</sup>,3; on obtient en outre vers 80° sous 14<sup>mm</sup> de l'ordre de 25% du produit de réduction de l'acroléine seule <sup>(1)</sup>, et vers 160° sous 0<sup>mm</sup>,5 de l'acétophénone-pinacone; on retrouve près de deux moles d'acétophénone. A la redistillation, on n'isole que 2 à 3% de produit propre; cette décomposition par distillation a aussi été signalée <sup>(2)</sup>.

Le méthyl-2 phényl-2 hydroxy-5 tétrahydrofuranne  $C_{11}H_{14}O_2$  obtenu a comme constantes :  $E_{1,1}$  118-119° ou  $E_{0,6}$  100°;  $n_D^{17}$  1,5232;  $D_4^{17}$  1,079; RM calculé 50,46 pour 50,36 théorique; le spectre Raman nécessitant des distillations répétées donne des raies fortes à 1615 et 1670 dues à des produits de décomposition; ce composé réduit la liqueur de Fehling à chaud, colore le Schiff lentement comme le produit de synthèse; mais les constantes de ce dernier sont légèrement différentes; cependant l'auteur indiquant lui-même qu'il n'est pas pur, et l'analyse le confirme, nous ne nous y arrêtons pas. L'obtention facile, comme pour le composé synthétique, d'un éther-oxyde méthylique, héli-acétal de la forme aldéhydique en confirme la structure; le phényl-2 méthyl-2 méthoxy-5 tétrahydrofuranne  $C_{12}H_{16}O_2$  a les constantes :  $E_{45}$  121°,5-122°,5;  $n_D^{17}$  1,5075;  $D_4^{17}$  1,041, d'où RM trouvé 54,93 pour 54,98; on a C % 75,38; H % 8,44 pour 75 et 8,33 calculé; là encore les constantes diffèrent, mais l'auteur indique avoir pris 1%,2 du produit passant à 128° sous 16<sup>mm</sup> et la RM trouvée 57,36 est inadmissible; nous avons une quantité de produit bien supérieure donnant un point d'ébullition fixe, et le spectre Raman suivant :

623 (3), 708 (1), 762 (3, bde), 846 (0, bde), 1002 (10), 1029 (6), 1159 (1), 1182 (1), 1445 (3, bde), 1581 (1), 1602 (5), 2935 (0, bde), 2985 (1, bde), 3060 (2, bde).

*Aldéhyde crotonique et acétophénone.* — Deux moles d'aldéhyde et trois d'acétophénone donnent, à côté de produits provenant de la réduction des composants seuls, une trentaine de grammes passant à 118°-122° sous 0<sup>mm</sup>,6, que l'on retrouve presque entièrement à la redistillation : diméthyl-2.3 phényl-2 hydroxy-5 tétrahydrofuranne  $C_{12}H_{16}O_2$  :  $n_D^{15,5}$  1,5348;  $D_4^{15,5}$  1,083; RM<sub>calc.</sub> 55,156 pour RM<sub>théor.</sub> 54,98; ne colore le schiff qu'après plusieurs jours; C % 74,4; H % 8,38 pour 75,0 et 8,33; éther-oxyde méthylique ou diméthyl-2.3 phényl-2 méthoxy-5 tétrahydro-furanne  $C_{13}H_{18}O_2$  :  $E_{13}$  128°;  $n_D^{15}$  1,5091;  $D_4^{15}$  1,030; RM<sub>calc.</sub> 59,73 pour RM<sub>théor.</sub> 59,72; C % 75,1; H % 8,78 pour 75,7 et 8,74;  $A = 34,865$  dynes/cm, d'où un parachor de 483,6 pour 484,8 théor.; spectre Raman :

515 (2), 693 (3), 766 (1), 844 (1 bde), 917 (1), 951 (1), 1000 (10), 1029 (7), 1157 (2),

1186 (2), 1246 (1), 1326 (0), 1450 (4 bde), 1584 (1), 1603 (7), 2929 (1), 2979 (2), 3064 (2 bde).

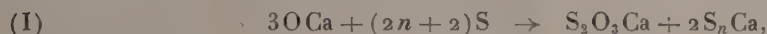
Ce composé plus stable semble mieux se prêter à une identification; aussi avons-nous l'intention d'en réaliser la synthèse, comme elle a été faite pour l'homologue inférieur.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *La teneur en thiosulfate des bouillies sulfocalciques.*

Note (1) de MM. GUY ENSCHWILLER, JACQUES GRANJON et MAURICE VELAN, présentée par M. Paul Lebeau.

Les polysulfures de calcium, qui présentent l'intérêt que l'on sait dans la lutte contre de nombreuses maladies des plantes, ne sont préparés par l'industrie française qu'en solutions concentrées, dites *bouillies sulfocalciques*, dont les teneurs en thiosulfate doivent être faibles pour des raisons de stabilité. Nous nous proposons de préciser les raisons de la présence en quantités variables de thiosulfate dans les bouillies.

Quand on chauffe ensemble du soufre et de la chaux en présence d'eau, il apparaît tout de suite et tout à la fois en solution des polysulfures et du thiosulfate de calcium, dans la proportion de deux molécules à une, conformément à l'équation globale



où  $n$  a une valeur moyenne d'environ 4,8. La réaction procède plus ou moins rapidement suivant les conditions opératoires et n'est suivie d'aucune autre quand les constituants mis en œuvre sont consommés avant qu'une certaine concentration des polysulfures soit atteinte. Mais si, avant que la transformation soit achevée, la teneur en polysulfures dépasse une valeur un peu supérieure à une molécule-gramme par litre, on assiste à une diminution de la concentration du thiosulfate, accompagnée d'une précipitation de sulfite de calcium. La teneur finale en thiosulfate est d'autant plus petite que la bouillie est plus concentrée; si ce résultat a été reconnu *grosso modo* depuis longtemps (2), on n'en avait pas encore donné, à notre connaissance, l'explication.

Le thiosulfate de calcium est susceptible de se dissocier réversiblement en solution aqueuse; F. Russel Bichowsky a déterminé les concentrations d'équilibre, à diverses températures, du thiosulfate de calcium en présence de sulfite de calcium et de soufre insolubles en excès (3). Mais les équilibres s'établissent de façon tellement lente aux températures qui sont celles de

(1) Séance du 2 janvier 1946.

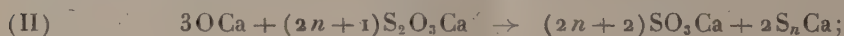
(2) Voir, entre autres, R. W. Thatcher (*J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 63) qui donne des analyses de bouillies américaines.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2225.

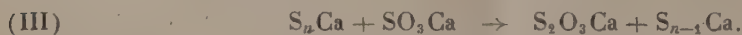


fabrication des bouillies qu'il ne peut s'agir ici de cette décomposition thermique pure et simple. Aussi bien avons-nous reconnu l'existence d'un facteur essentiel, la présence même de la chaux, qui se trouve toujours en excès quand on prépare des bouillies sulfocalciques.

Lorsqu'on sépare une bouillie du dépôt qui l'accompagne durant sa fabrication, puis qu'on la concentre, les proportions relatives de thiosulfate et de polysulfures ne varient pas. Mais, dès qu'on ajoute de la chaux, on retrouve le phénomène de décomposition du thiosulfate; ici encore nous ne l'avons observé que pour des solutions suffisamment concentrées en polysulfures. Nous avons donc été conduits à étudier cette action directe de la chaux sur le thiosulfate de calcium; elle donne principalement du sulfite et des polysulfures



les valeurs de  $n$  croissent avec les concentrations des solutions de thiosulfate mises en œuvre et atteignent 3,5 pour une teneur initiale de deux molécules-gramme de thiosulfate par litre. On obtient somme toute des liqueurs dont la composition rappelle celle des bouillies sulfocalciques, à l'ordre des polysulfures près. Mais la disparition du thiosulfate n'est jamais totale et il faut en accuser l'existence d'une réaction antagoniste des polysulfures sur le sulfite (<sup>4</sup>)



Au total deux réactions s'opposent, l'une destructrice, l'autre génératrice de thiosulfate, et l'on aboutit à un pseudo-équilibre tel que la teneur finale en thiosulfate est d'autant plus grande que l'ordre des polysulfures est plus élevé (<sup>5</sup>).

Pour justifier l'influence de la concentration des bouillies, on ne peut que se baser sur des considérations cinétiques. Il va de soi que, toutes autres choses égales, la vitesse de décomposition du thiosulfate doit croître avec sa concentration, tandis que sa vitesse de régénération doit croître avec la concentration du sulfite, et l'on ne trouve, en définitive, à invoquer, pour interpréter les résultats, qu'une forte diminution de la solubilité du sulfite de calcium quand la concentration des bouillies devient trop grande. En solutions assez diluées de polysulfures les constantes de vitesse et la solubilité du sulfite doivent être telles que la reformation du thiosulfate l'emporterait sur sa destruction;

(<sup>4</sup>) Réaction signalée par A.-A. SANFOURCHE, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 473.

(<sup>5</sup>) Le thiosulfate peut être détruit dans les bouillies, sans qu'il soit besoin d'ajouter de la chaux, lorsque leur concentration est poussée très loin. car l'hydrolyse donne alors naissance à des composés basiques.

au contraire, au delà d'une certaine concentration des bouillies, la solubilité du sulfite devenant de plus en plus faible, c'est la destruction du thio-sulfate qui l'emporte de plus en plus.

La diminution de solubilité du sulfite de calcium ne semble pas attribuable à l'augmentation de la concentration des ions calcium; des mesures de la solubilité du sulfite de calcium dans des solutions aqueuses de chlorure de calcium, à pH constant, dont les teneurs en calcium correspondaient à celles des bouillies, nous ont révélé au contraire une légère augmentation de la solubilité du sulfite avec la concentration du calcium. On ne peut ainsi que faire appel à l'influence des composés sulfurés; si nous n'avons pas réussi à la mettre directement en évidence, du moins avons-nous reconnu que la solubilité du sulfite de calcium, dans une solution de sulfure de sodium, diminue grandement quand la concentration passe de une à deux molécules-gramme par litre.

BOTANIQUE. — *Sur la série principale des divergences foliaires reconnues par la théorie phyllotaxique classique.* Note de M. **LUCIEN PLANTEFOL**, présentée par M. Louis Blaringhem.

A l'occasion de ma première Communication sur la théorie phyllotaxique des hélices multiples (<sup>1</sup>), M. Hadamard rappela les propriétés mathématiques si frappantes offertes par la série des divergences foliaires reconnues par la théorie classique; ces caractères n'ont pas été étrangers au succès et au maintien de cette théorie, pratiquement indiscutée depuis plus d'un siècle. Il est essentiel de préciser et le degré de généralité de cette série, et le caractère et l'importance des exceptions rencontrées.

K. Schimper (<sup>2</sup>) en 1830, A. Braun (<sup>3</sup>) en 1831 définirent la notion de spirale génératrice et celle d'angle de divergence séparant deux feuilles successives le long de la spirale génératrice; ils affirmèrent la constance de cet angle dans chaque espèce; ils montrèrent que, pour la plupart des végétaux, les fractions de circonférence qui expriment ces divergences peuvent être transformées en fractions continues qui sont toutes de la forme

$$1 + \frac{1}{2 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}}$$

c'est-à-dire que chacune des divergences constitue l'une des réduites d'une fraction continue comportant uniquement 1 comme quotients incomplets

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 422

(<sup>2</sup>) *Geiger's Mag. für Pharm.*, 1830, p. 2.

(<sup>3</sup>) A. BRAUN, *Nova Acta Phys. med. Acad. Leop. Carol.*, 15, 1831, p. 195.



à partir du 2<sup>e</sup> terme; ces réduites sont

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{3}{8}, \frac{5}{13}, \frac{8}{21}, \frac{13}{34}, \frac{21}{55}, \frac{34}{89}, \frac{55}{144}, \dots;$$

la série des numérateurs et celle des dénominateurs sont identiques, décalées de deux rangs; elles sont empruntées à la suite de Fibonacci, dont chaque terme est la somme des deux précédents, d'où les quotients incomplets égaux à 1.

Ces résultats ont reçu deux interprétations différentes, bien que marquées du même idéalisme. Pour Schimper et Braun, ces divergences diverses sont les faits réels, discontinus, liés entre eux par le seul lien mathématique que l'esprit découvre dans la nature. Pour L. et A. Bravais (<sup>1</sup>), les divergences mesurées ne sont que des valeurs approchées de l'unique divergence idéale recherchée par la nature, à savoir la valeur correspondant à la fraction continue comportant un nombre infini de termes et que le calcul exprime par la fraction irrationnelle

$$\frac{3 - \sqrt{5}}{2}, \text{ soit } 137^{\circ}30'28'', \dots;$$

cet angle est le petit segment de la circonférence partagée en moyenne et extrême raison.

*Degré de généralité.* — Notons d'abord, comme je l'ai montré (<sup>1</sup>), qu'il y a des cas fréquents où le tracé d'une spirale génératrice, au milieu de feuilles éparses, est impossible et que les essais d'application aux dispositions recti-sériées (plantes cactoides etc.), ainsi qu'aux dispositions verticillées (*Nerium*, *Myrtus* etc) constituent une généralisation artificielle.

Dans les cas où une spirale génératrice peut être tracée, les observations concordent pour reconnaître la fréquence avec laquelle les divergences mesurées appartiennent à la série étudiée; si l'on suppose ces divergences connues sans aucune erreur, la fréquence serait de l'ordre de 80 %.

On doit distinguer deux groupes de cas aberrants :

1<sup>o</sup> Tandis que la série fondamentale concerne le domaine compris entre 1/2 et 1/3, on imagine d'autres séries concernant les domaines compris entre 1/3 et 1/4, 1/4 et 1/5, 1/5 et 1/6, ..., et correspondant aux fractions continues

$$\begin{array}{ccc} \frac{1}{3 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}} & \frac{1}{4 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}} & \frac{1}{5 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}} \end{array}$$

On a rencontré dans la nature un nombre de termes d'autant plus faible appartenant à chacune de ces séries, que l'ordre de la série considérée est plus élevé. De la série où le premier terme de la fraction continue est 1/7, on n'a

(<sup>1</sup>) *Ann. Sc. Nat., Bot.*, série 2, 7, 1837, p. 42.

observé que les divergences correspondant aux trois premières réduites :  $1/7$ ,  $1/8$ ,  $2/15$ . Une série débutant par  $1/9$  est envisagée pour le seul terme  $2/19$ .

2° Dans le domaine même de la série fondamentale, entre  $1/2$  et  $1/3$ , on a signalé un grand nombre de divergences qui n'appartiennent pas à la série :

a. Entre les deux premières approximations par excès,  $1/2$  et  $2/5$ , peuvent être intercalées 15 fractions formées également de nombres premiers entre eux et dont le numérateur soit  $\leq 10$ . Or 11 de ces valeurs ont été relevées dans les divergences mesurées. Entre les deux approximations par défaut,  $3/8$  et  $1/3$ , 8 sur 10 des fractions possibles ayant un numérateur  $\leq 10$  ont été rencontrées au cours des déterminations qui ont servi à fonder la théorie.

b. Entre  $2/5$  et  $3/8$  s'intercalent seulement 4 fractions de numérateur  $\leq 10$ ,  $5/13$  et  $8/21$  qui sont de la série fondamentale,  $7/18$  et  $9/23$  qui n'y appartiennent pas et dont des exemples ont été signalés par Braun lui-même.

*Erreurs.* — La grandeur des erreurs à envisager est très variable. Avec des entrenœuds courts et un grand nombre de feuilles, l'erreur est faible : 10 minutes environ pour la divergence des écailles d'un cône de Pin maritime. Si les entrenœuds sont allongés, ce qui est le fait général, le choix de la méthode de mesure est essentiel : la divergence d'une même espèce végétale mesurée par Braun et par Bravais suivant leurs méthodes personnelles, également logiques en apparence, diffère parfois de 4°.

Au total la généralité et la précision de la série phyllotaxique fondamentale sont loin d'être aussi assurées que ne l'admet la théorie classique.

PHYTOCHIMIE. — *Sur les principes immédiats des amandes de Tanghin.*

Note de MM. MARCEL FRÈREJACQUE et VICTOR HASENFRATZ, présentée par M. Richard Fosse.

En 1889, Arnaud (1) a extrait, des amandes des noix de *Tanghinia venenifera* Poir., une substance toxique cristallisée en lamelles rhombiques, la tanghinine, F 182°,  $[\alpha]_D - 67^\circ$  ( $C_2H_5OH$ ), à laquelle il a attribué la formule  $C_{27}H_{40}O_8$ .

Ayant à notre disposition un lot de noix de Tanghin, nous avons observé que certaines amandes de ces noix étaient parfaitement blanches alors que d'autres, devenues noires, paraissaient avoir subi une altération. L'étude de ces amandes noires a permis à l'un de nous (2) d'isoler, à côté de la tanghinine, une autre substance cristallisée, la *pseudotanghinine*. Nous avons repris maintenant l'étude des graines inaltérées. En employant la technique d'Arnaud, nous avons été surpris de constater que l'extrait alcoolique des amandes dégraissées est un sirop

(1) *Comptes rendus*, 108, 1889, p. 1255 ; 109, 1889, p. 701.

(2) VICTOR HASENFRATZ, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 404.



entièrement soluble dans l'eau et ne renfermant aucune substance cristallisable. Par un procédé qui sera indiqué dans une Note ultérieure, nous avons cependant pu obtenir, à partir des amandes blanches, la tanghinine d'Arnaud avec un rendement d'au moins 6 % du poids des amandes dégraissées. Le produit obtenu a les constantes physiques et l'aspect décrits par Arnaud; toutefois, les dosages de carbone et d'hydrogène faits sur ce corps conduisent à des données analytiques différentes de celles attribuées à la tanghinine.

Ces divergences s'expliquent par le fait que nous avons pu séparer la tanghinine en deux fractions ayant des constantes physiques distinctes, bien que la tanghinine d'Arnaud ait l'apparence d'un corps parfaitement pur. Les cristallisations successives de la tanghinine dans l'alcool aqueux ne conduisent à aucune séparation. On peut cependant scinder cette tanghinine, quoique très péniblement, au moyen de l'acétone, de l'acétate d'éthyle ou du benzène : lorsqu'on dissout, à froid, la tanghinine dans une petite quantité d'acétone, la solution obtenue se trouble rapidement, puis se prend en masse; par centrifugation on recueille un précipité très peu soluble dans l'alcool. Par contre, la portion soluble dans l'acétone est aisément soluble à chaud dans l'alcool à 60° et se sépare, à froid, sous forme de lamelles nacrées, rhombiques, d'un aspect identique à celui du produit de départ : aussi proposons-nous de lui conserver le nom de *tanghinine*. Pour des raisons indiquées plus loin, nous appellerons *désacétyltanghinine* la fraction peu soluble dans l'acétone et l'alcool.

La tanghinine cristallisée de l'alcool à 60° contient environ 5 molécules d'eau; séchée à 110°, dans le vide, elle en retient encore une demi-molécule. Elle a alors pour formule  $C_{32}H_{46}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$  et fond à 130°,  $[\alpha]_D - 79^\circ$  ( $C_2H_5OH$ ).

La désacétyltanghinine  $C_{30}H_{44}O_9$  cristallise de l'alcool à 95° sous forme de prismes anhydres, F 195°,  $[\alpha]_D - 56^\circ$  ( $C_2H_5OH$ ).

La tanghinine et la désacétyltanghinine, acétylées en présence de pyridine, conduisent à un même dérivé acétylé, l'*acétyltanghinine*  $C_{34}H_{48}O_{11}$ , prismes très solubles dans l'alcool à 95°, F 188-189°,  $[\alpha]_D - 85^\circ$  ( $C_2H_5OH$ ). L'identité des produits d'acétylation de la tanghinine et de la désacétyltanghinine montre que celle-ci peut fixer deux groupes acétyles alors que la tanghinine n'en fixe qu'un.

De même on peut préparer une *dibenzoyldésacétyltanghinine*  $C_{34}H_{52}O_{11}$  qui cristallise de l'alcool en prismes courts, F 194°,  $[\alpha]_D - 72^\circ,6$  ( $C_2H_5OH$ ) et une *benzoyltanghinine*  $C_{30}H_{50}O_{11}$  qui se sépare de l'alcool en prismes allongés, F 148°,  $[\alpha]_D - 60^\circ$  ( $C_2H_5OH$ ).

La désacétyltanghinine, la tanghinine et l'acétyltanghinine, qui ne se combinent pas à l'hydroxylamine, fixent facilement, en présence de nickel de Raney, deux atomes d'hydrogène, pour donner respectivement la *dihydrodésacétyltanghinine*,  $C_{30}H_{46}O_9 + H_2O$ , F 182°,  $[\alpha]_D - 58^\circ$  ( $C_2H_5OH$ ), la

*dihydrotanghinine*,  $C_{32}H_{48}O_{10}$ ,  $F 192^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 87^{\circ}, 8$  ( $C_2H_5OH$ ) et la *dihydroacétyltanghinine*,  $C_{34}H_{50}O_{11}$ ,  $F 164^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 90^{\circ}$  ( $C_2H_5OH$ ). Ce dernier corps, qui cristallise de façon particulièrement remarquable, peut également être obtenu par acétylation de la dihydrodésacétyltanghinine.

La tanghinine, son dérivé désacétylé et son dérivé acétylé donnent tous trois les réactions de Legal et de Baljet, alors que leurs dérivés hydrogénés ne présentent plus ces réactions, caractères qui appartiennent au groupe des digitaliques. Ces réactions sont généralement attribuées à la présence d'une double liaison et d'un noyau lactonique : c'est la présence de ce noyau qui explique que la désacétyltanghinine est saponifiée par une molécule de  $KOH$ , alors que la tanghinine, qui contient un groupe acétyle, exige deux molécules de  $KOH$  pour sa saponification complète. Nous avons d'ailleurs retrouvé l'acide acétique dans les produits de saponification de la tanghinine. Signalons enfin la présence d'un groupe méthoxyle dans la tanghinine et ses dérivés.

En résumé la tanghinine d'Arnaud ne préexiste pas dans les amandes des noix de Tanghin; elle est en réalité un mélange de tanghinine vraie et de son dérivé désacétylé. Toutefois, à l'encontre des digitaliques, la tanghinine ne conduit pas, sous l'action des alcalis, à un isomère ne présentant pas la réaction de Legal.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un facteur bactériostatique des Tomates fraîches et desséchées.* Note de MM. AUGUSTE SARTORY et JACQUES MEYER.

Dans un travail antérieur nous avons démontré que les graines de Cresson alénois (*Lepidium sativum* L.) se prêtent très favorablement à la détermination du pouvoir inhibant la germination ou le développement des filtrants obtenus par plasmolyse de cellules levuriennes. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la présence de facteurs phyto- et bactériostatiques élaborés par des Levures. En essayant différentes macérations et extractions de fruits pour déterminer leur pouvoir inhibant la germination des graines de Cresson alénois, nous avons également fait usage de jus de Tomates préparé de différentes façons.

500<sup>g</sup> de Tomates fraîches ont été hachés fins et exprimés à travers une toile. Le jus obtenu a été filtré et le pH déterminé (4,8). On prépare des dilutions progressivement croissantes, on place 20 graines de Cresson par boîte de Petri, munie d'une rondelle de papier filtré mouillé avec de l'eau ordinaire ou 3<sup>cm</sup><sup>3</sup> de la dilution de jus de Tomates à essayer et le tout est disposé à la température de 27°.

Le tableau ci-après explique la disposition et les résultats d'une de ces expériences.



*Développement des radicelles des graines de Cresson sous l'influence  
de jus de Tomates fraîches.*

Longueur des radicelles en millimètres.							
Durée de l'expérience (heures).	Jus non dilué.	Dilutions de					Témoin à l'eau ordinaire.
		1/5.	1/10.	1/20.	1/30.	1/50.	
24.....	0	0	0	1	2	4	4
36.....	0	0	1	2	4	8	7
48.....	0	1	4	5	6	11	12
60.....	0	2	5	9	11	13	13
72.....	0	5	7	12	14	16	17
80.....	0	7	9	14	18	19	20
96.....	0	8,5	11	16	19	21	22

Cette première expérience démontre que le jus de Tomates fraîches a une action inhibitrice nette sur le pouvoir germinatif du Cresson. Le jus non dilué empêche la germination définitivement. La dilution de 1/5 retarde la germination de 48 heures et, l'expérience terminée, après 4 jours de culture la longueur des radicelles est diminuée d'environ 60 %. La dilution de 1/30 occasionne encore un retard de l'amorcement de la germination, mais à partir de la 48<sup>e</sup> heure de l'expérience l'influence phytostatique ne se manifeste plus ici.

Pour caractériser plus nettement ce facteur phytostatique, au point de vue de ces propriétés chimiques et physiques, nous avons tout d'abord essayé de l'extraire de sa solution initiale et de déterminer ainsi sa solubilité dans les différents solvants : l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, l'alcool, l'acétone.

Nous avons épuisé tout d'abord le jus de Tomates au moyen de ces solvants. Ces expériences nous ont démontré que les facteurs inhibiteurs passaient le mieux dans la solution éthérée ou chloroformée, alors que la solution extractive au moyen de l'éther de pétrole ne présentait aucune action phytostatique. Cependant l'action inhibitrice se manifestait très faiblement dans ces expériences. Nous avons alors épuisé, au moyen de l'éther ou de chloroforme, des Tomates fraîches, hachées, macérées directement dans le solvant pendant 8 jours. Nous employons 250<sup>g</sup> de Tomates, 1000<sup>cm³</sup> d'éther. Celui-ci est alors décanté et évaporé dans l'exsiccateur à vide. Le résidu est repris par 25<sup>cm³</sup> d'eau et la solution ainsi obtenue, à pH 6,2, est ensuite employée pour l'expérience de contrôle du pouvoir phytostatique vis-à-vis des graines de Cresson alénois. Nous exprimons dans le tableau ci-après les résultats d'une de ces expériences.

*Développement des radicules des graines de Cresson sous l'influence d'un extrait éthéré obtenu par extraction de Tomates fraîches, directement épuisées.*

Durée de l'expérience (heures).	Extrait non dilué.	Longueur des radicules en millimètres.					Témoin à l'eau ordinaire.
		Dilutions de l'extrait à					
		1/5.	1/10.	1/20.	1/30.	1/50.	
24.....	0	0	1	1	2	3	3
45.....	0	0	2	2	4	5	8
53.....	0	0	2	3	5	7	12
70.....	0	0	3	4	7	11	17
96.....	0	0	3,5	5	9	15	22

Nous avons ensuite effectué des extractions éthérées ou chloroformées au moyen de Tomates desséchées à la température du vide 40° à 50°. Les Tomates sèches avaient ainsi perdu environ 85 à 90 % de leur poids initial. Les autres manipulations restaient sensiblement identiques. Dans ces conditions le pouvoir phytostatique est encore plus prononcé et se manifeste par un arrêt de germination avec des dilutions de l'extrait éthéré de 1/20.

Nous pouvons donc tirer la conclusion suivante de ces expériences : Les jus de Tomates contiennent un facteur phytostatique très actif, principalement logé dans le péricarpe pulpeux, thermostable jusqu'à 50°, très soluble dans l'éther, un peu moins soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole.

Nos expériences continuent pour étudier d'une part les propriétés physiques (thermorésistance, influence du pH, de la lumière) et les caractères chimiques (oxydation, réduction, constitution), le pouvoir bactériostatique d'autre part.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Le Procoracoïde des Oiseaux.*

Note de M<sup>lle</sup> MADELEINE FRIANT, présentée par M. Émile Roubaud.

La ceinture scapulaire des Oiseaux comporte :

1° d'une manière presque constante, un os d'origine exosquelettique, la clavicule, généralement unie à son congénère pour constituer la *furcula*;

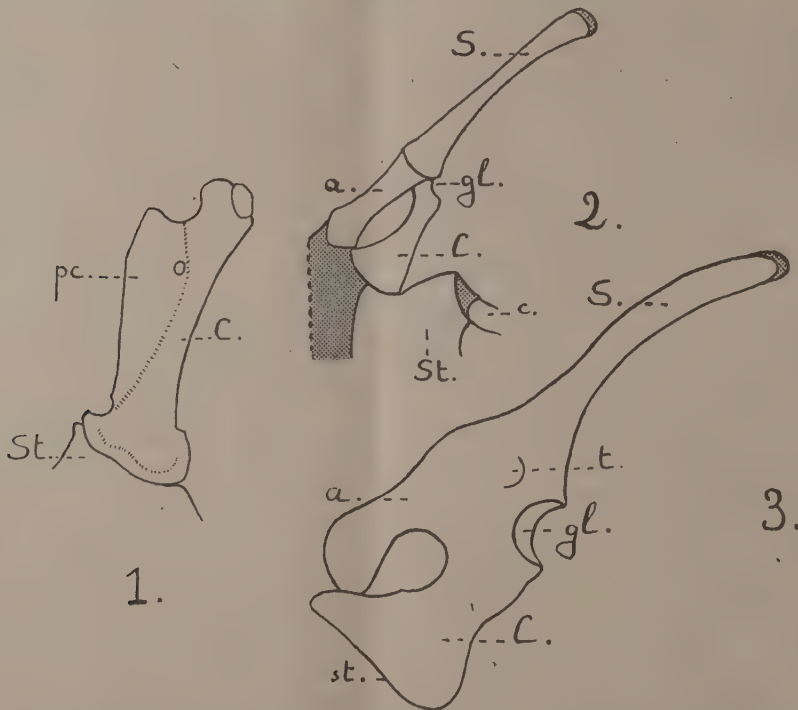
2° deux os d'origine endosquelettique : le scapulum ou omoplate, en arrière, de direction sensiblement parallèle au grand axe du corps; le coracoïde, en avant, articulé, d'une part, avec l'omoplate, d'autre part, avec le sternum. Les Ratites, seuls, présentent une *barre* coraco-scapulaire par fusion des éléments endosquelettiques.

Chez certains Oiseaux on décrit en outre, sous le nom de *procoracoïde*,



une expansion osseuse placée en avant du coracoïde, qu'il convient d'étudier chez les Carinates et chez les Ratites.

Le scapulum et le coracoïde des *Carinates*, bien qu'intimement unis par un fibro-cartilage, sont distincts, et le processus osseux situé en avant du coracoïde chez le *Psophia* (fig. 1), par exemple <sup>(1)</sup>, dépend incontestablement de cet os : c'est un véritable procoracoïde.



1. Coracoïde gauche de CARINATE : *Psophia leucoptera* Spix (Trompette, Telmatoforme d'Amérique du Sud). Grandeur naturelle environ. D'après F.-E. Beddard. — 2 et 3. Ceinture scapulaire, du côté gauche, de RATITES : jeunes Autruches (*Struthio camelus* L.) d'Afrique. — 2. Jeune de 60<sup>cm</sup>;  $\frac{1}{2}$  grandeur naturelle environ. — 3. Oiseau presque adulte;  $\frac{1}{4}$  de grandeur naturelle environ. — S, scapulum; t, tête du scapulum; C, coracoïde; pc, procoracoïde; gl, cavité glénoïde; St, sternum; st, facette sternale du coracoïde; c, côte. — Les parties ossifiées sont en blanc, les parties cartilagineuses, en grisé (en 2, l'acromion, a, cartilagineux, devrait être grisé).

L'Autruche (*Struthio camelus* L.) est le seul *Ratite* présentant une expansion osseuse en avant du coracoïde <sup>(2)</sup>. L'étude que j'ai faite du

<sup>(1)</sup> Le procoracoïde est très développé chez le *Psophia*; à un degré moindre, on l'observe chez beaucoup d'autres Carinates : le Flamant (*Phœnicopterus*), la Foulque (*Fulica*), le Martinet (*Cypselus*) et l'Aigle (*Aquila*) notamment.

<sup>(2)</sup> Chez le Nandou (*Rhea*), le Casoar (*Casuarius*) et l'Emeu (*Dromæus*), il existe, cependant, un faible élargissement de la ceinture scapulaire, parfois appelé procoracoïde, au niveau de la cavité glénoïde. L'étude du développement de cette région m'a effectivement montré qu'il s'agit d'une expansion coracoïdienne, mais le nom d'apophyse lui convient bien plutôt que celui de procoracoïde.

développement de la ceinture scapulaire de cet Oiseau montre que, chez le jeune, de 60<sup>cm</sup> environ (fig. 2), le scapulum est déjà bien ossifié, à l'exception de sa partie toute postérieure et d'une région, antérieurement située, qui atteint le sternum et peut être nommée *acromion*, encore cartilagineuses. Le coracoïde, ossifié, est en connexion avec l'acromion en avant, au niveau du sternum, et, en arrière, à proximité de la cavité glénoïde. Chez l'animal plus âgé (fig. 3) et, surtout, chez l'adulte, ces trois parties : scapulum, acromion et coracoïde sont fusionnées. Or jusqu'ici, on avait l'habitude d'appeler *procoracoïde* la région que je viens de montrer être une partie de l'omoplate, un véritable acromion. La ceinture scapulaire de la jeune Autruche, avec ses trois branches : l'une dorsale, le scapulum; deux ventrales, l'acromion en avant, le coracoïde en arrière, ressemble étrangement à celle des Tortues <sup>(3)</sup>, du *Triassochelys* (Keuper d'Halberstadt, Allemagne) surtout, curieuse Tortue qui possédait des dents comparables à celles des premiers Oiseaux. Et, si, d'une manière générale, les Ratites actuels paraissent être les survivants d'un groupe aviaire très ancien ayant, à son origine, des Reptiles archaïques <sup>(4)</sup>, la présence d'un acromion chez les *Struthionidæ* indiquerait, peut-être, que cette famille, en particulier, dériverait des Triassochélydiens, les plus primitifs des Chéloniens.

En résumé, l'expansion osseuse de la ceinture scapulaire, endosquelettique, située en avant du coracoïde chez certains Oiseaux et nommée *procoracoïde*, n'a pas la même signification chez tous. Le *procoracoïde* des Carinates est bien une dépendance du coracoïde. Mais le prétendu *procoracoïde* des Ratites est, en réalité, une branche du scapulum, un véritable acromion, comparable à celui des Chéloniens parmi les Reptiles archaïques.

MICROBIOLOGIE. — *Influence exercée sur le métabolisme respiratoire des globules blancs par la phagocytose et divers produits chimiques en solution.*

Note <sup>(1)</sup> de M<sup>lle</sup> JACQUELINE PAGES et M. ALBERT DELAUNAY, présentée par M. Gaston Ramon.

En règle très générale, lorsqu'une cellule entre en hyperactivité (muscle qui se contracte, nerf qui transmet l'influx, cellule glandulaire qui sécrète, ovule qui, venant d'être fécondé, commence à se diviser etc.), son métabolisme respiratoire subit une augmentation souvent considérable. On

---

<sup>(3)</sup> M. FRIANT, *Bull. du Muséum*, 2<sup>e</sup> série, 14, v, 1942, p. 303.

<sup>(4)</sup> M. FRIANT, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 702.

<sup>(1)</sup> Séance du 2 janvier 1946.



pouvait donc prévoir qu'au cours de la phagocytose, des leucocytes respireraient de façon plus active qu'à l'état quiescent. Sur ce point, cependant, les résultats obtenus jusqu'à présent n'étaient pas apparus pleinement démonstratifs [Ado <sup>(2)</sup>, Baldrige et Gérard <sup>(3)</sup>]. Nous avons donc jugé qu'il n'était pas sans intérêt de reprendre cette question. Des polynucléaires prélevés dans le péritoine enflammé de cobayes sont lavés deux fois avec la solution de Ringer, puis repris par du sérum frais de cobaye dilué dans du Ringer au 1/4 ou au 1/10 <sup>(4)</sup>. On ajoute à ces préparations un matériel rapidement phagocytable comme de petits grains d'amidon (riz) ou des staphylocoques tués par chauffage, puis on les place dans l'appareil de Warburg en présence d'oxygène. Ne pouvant reproduire ici les protocoles de toutes les expériences que nous avons exécutées, nous nous contenterons de donner à titre d'exemples les seuls résultats suivants qui expriment l'intensité de la respiration leucocytaire d'après la quantité de O<sub>2</sub> (en millimètres cubes) consommée par heure et par million de cellules :

1<sup>re</sup> expérience. — a. Témoin (leucocytes sans matériel phagocytable), 0,24; b. leucocytes + staphylocoques tués, 0,36; c. leucocytes + grains d'amidon, 0,34.

2<sup>e</sup> expérience. — a. Témoin (leucocytes sans matériel phagocytable), 0,28; b. leucocytes + staphylocoques tués, 0,35; c. leucocytes + grains d'amidon, 0,31.

3<sup>e</sup> expérience. — a. Témoin (leucocytes sans matériel phagocytable), 0,20; b. leucocytes + staphylocoques tués, 0,27; c. leucocytes + grains d'amidon, 0,26.

Ces quelques résultats suffisent à montrer que, dans les conditions d'expérience réalisées par nous, les leucocytes ont respiré plus activement au cours de la phagocytose. Les faits observés cadrent parfaitement avec ceux que nous rappelions au début de cette Note; il paraît bien démontré que toute cellule *en travail* possède un métabolisme respiratoire accru.

Poursuivant nos recherches, il nous a paru intéressant de savoir si le simple contact des leucocytes avec certains constituants bactériens (nucléoprotéines ou complexes glucido-lipidiques) ne suffisait pas à augmenter leur métabolisme. Nous avons donc ajouté à nos suspensions leucocytaires, soit un certain volume d'autolysat bactérien, soit une solution de nucléoprotéines extraites du staphylocoque, soit des complexes glucidolipidiques retirés du bacille typhique et dissous dans du Ringer. Et nous avons remarqué qu'effectivement, dans un grand nombre de cas, les cellules respiraient plus intensément lorsqu'elles se trouvaient en présence de ces différents produits. Nous ne donnerons, cette fois encore,

<sup>(2)</sup> *Z. exp. Med.*, 87, 1933, p. 473.

<sup>(3)</sup> *Am.-J. Phys.*, 103, 1933, p. 235.

<sup>(4)</sup> Le sérum frais favorise la phagocytose et, d'autre part, comme nous l'avons démontré (*Comptes rendus*, 220, 1945, p. 798), il constitue pour les leucocytes un milieu physiologique meilleur que le simple Ringer.

que quelques-uns des chiffres que nous avons obtenus mais, à eux seuls, ils nous paraissent démonstratifs. Nous rappelons que nous mesurons l'intensité de la respiration leucocytaire d'après la quantité de  $O_2$  (exprimée en millimètres cubes) consommée par heure et par million de cellules :

1<sup>re</sup> expérience. — *a.* Témoin (leucocytes seuls), 0,20; *b.* mêmes leucocytes en présence d'un liquide d'autolysat staphylococcique, 0,30.

2<sup>e</sup> expérience. — *a.* Témoin (leucocytes seuls), 0,20; *b.* mêmes leucocytes en présence d'une solution de nucléoprotéines staphylococciques (2 mg/cm<sup>3</sup>), 0,33.

3<sup>e</sup> expérience. — *a.* Témoin (leucocytes seuls), 0,28; *b.* mêmes leucocytes en présence d'un complexe glucidolipidique typhique en solution dans du Ringer (2 mg/cm<sup>3</sup>), 0,34.

Cette augmentation du métabolisme respiratoire pourrait reconnaître, nous semble-t-il, deux causes :

*a.* Ou bien les leucocytes trouvent dans les produits en solution portés à leur contact des matières combustibles (glucose, acides aminés etc.). L'explication est valable dans les cas où nous nous sommes servis d'autolysat microbien.

*b.* Ou bien l'augmentation du métabolisme résulterait d'un simple effet de contact entre les leucocytes et la substance chimique en cause. Nucléoprotéines, complexes glucidolipidiques, sont certainement inassimilables directement par les cellules. Mais ils auraient cependant le pouvoir de les exciter. On comprendrait, dans ces conditions, comment ils peuvent jouer le rôle d'agents chimiotactiques et attirer les polynucléaires dans les foyers inflammatoires.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la production et l'utilisation de méthylglyoxal par Sterigmatocystis nigra. Rôle possible dans la lipogénèse.* Note (1) de M. ROGER RAVEUX, présentée par M. Maurice Javillier.

Cultivée sur un milieu déséquilibré, notamment par augmentation du rapport C/N, la Moisissure *Sterigmatocystis nigra* accuse un accroissement très marqué de sa teneur en lipides, en même temps qu'elle se transforme en agent fermentaire producteur d'éthanol (2).

Si la Moisissure s'est développée dans les mêmes conditions, mais en présence de carbonate de calcium, il y a toujours augmentation du taux des graisses, mais *il n'y a plus production d'éthanol et le milieu renferme du méthylglyoxal*, que nous avons identifié de la manière suivante :

Le liquide de culture est épuisé par l'oxyde d'éthyle dans un appareil continu pendant 24 heures. Après évaporation de l'éther à 30° en s'aidant du vide, il reste un liquide jaune verdâtre, à odeur âcre, qui distille en grande partie à 67-69°. Le distillat fournit, avec la

(1) Séance du 2 janvier 1946.

(2) *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 318.



soude et l'iode un abondant précipité d'iodoforme. Il recolore la fuchsine bisulfitee et réduit instantanément le nitrate d'argent ammoniacal et le réactif de Nessler. Les réactifs de Denigès, les solutions de codéine, de résorcine et de  $\beta$ -naphtol, en présence d'acide sulfurique concentré, donnent les colorations caractéristiques du méthylglyoxal.

L'ensemble de ces réactions indique la présence d'un composé ayant les caractères du méthylglyoxal. De fait, avec la phénylhydrazine, on obtient une hydrazone cristallisée, fusible à 156-157°. Le précipité jaune orange formé avec la 2.4-dinitrophénylhydrazine est recristallisé deux fois dans l'éthanol, puis dans le nitrobenzène; son point de fusion est supérieur à 295° et sa composition centésimale est la suivante : N 25,73 % (N % de la 2.4-dinitrophénylhydrazone du méthylglyoxal 25,94), H 2,66 % (H théorique, 2,77 %), C 40,50 % (C théorique 41,65 %). On trouve un poids moléculaire de 71 par détermination cryométrique dans l'acide acétique (P. M. théorique 72), et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de la solution dans l'hexane présente une bande caractéristique ayant son maximum à 2525 Å, identique à celle obtenue avec le méthylglyoxal préparé par synthèse.

En utilisant la méthode des spectres d'absorption dans l'ultraviolet, nous avons reconnu par la suite qu'il se produit également du méthylglyoxal lorsque la Moisissure est cultivée en présence ou non de carbonate de calcium, sur un milieu équilibré et par suite peu favorable à la lipogénèse. Mais, dans ces conditions, les quantités produites sont nettement inférieures, ainsi que le montrent les valeurs suivantes données à titre d'exemple. Le poids de 2.4-dinitrophénylhydrazone qui était de 300<sup>mg</sup> pour 200<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'un milieu à 22 % de glucose n'est plus que de 220<sup>mg</sup> pour un milieu à 3 % de glucose.

Comme dans ces expériences les taux d'acides gras totaux étaient respectivement de 8,2 et 5,9 % de mycélium sec, on peut en déduire qu'il existe un parallélisme entre le méthylglyoxal et les quantités de lipides formées.

D'autre part *Sterigmatocystis nigra* est capable d'utiliser le méthylglyoxal produit et de le convertir en lipides comme le montre l'expérience suivante. Nous avons dosé les lipides totaux dans deux séries expérimentales poursuivies sur un milieu normal (3 % de glucose), l'une recevant 1<sup>er</sup> de méthylglyoxal le quatrième jour, au moment où le glucose a presque totalement disparu.

	Milieu témoin.	Milieu additionné de méthylglyoxal.
Récolte de mycélium sec (g.).....	1,45	2,11
Lipides (mg.) par g. de mycélium sec.....	62,5	93,5

Il nous semble qu'il y a là une preuve du rôle du méthylglyoxal comme précurseur des lipides. On peut concevoir le mécanisme de la lipogénèse par condensation, du moins en partie, d'un composé en C<sub>3</sub>, puisqu'en présence de CO<sub>2</sub>Ca, *Sterigmatocystis nigra* ne produit plus d'éthanol, alors qu'il y a toujours une lipogénèse accrue.

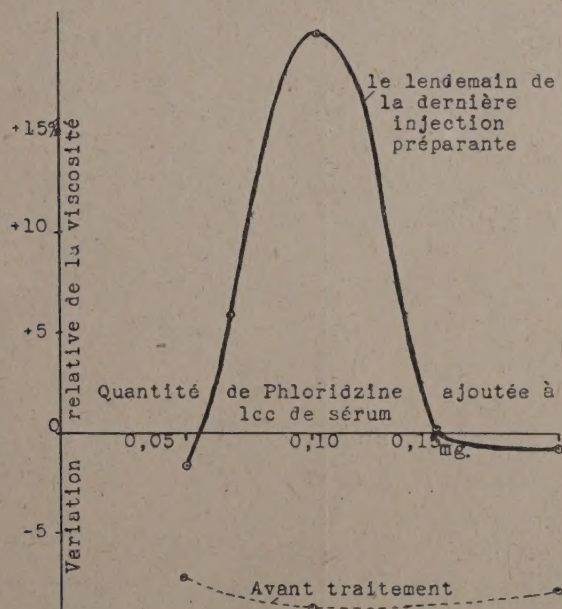


IMMUNOLOGIE. — *Sur une réaction particulière de combinaison du sérum de Lapin avec la phloridzine.* Note (1) de M. JEAN LOISELEUR, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'étude de la viscosité permet de mettre en évidence une réaction particulière du sérum du Lapin avec la phloridzine.

I. Pour cette recherche, on prélève du sang à un lapin neuf (2<sup>k</sup>,910); 2<sup>cm³</sup> du sérum sont introduits dans un viscosimètre (appareil à cylindres coaxiaux de Lecomte du Noüy, Chaix et Vérain). En quelques minutes, la valeur se stabilise et l'on opère la lecture de la viscosité du sérum pur. Sans arrêter la marche de l'appareil, on introduit dans le sérum 0<sup>cm³</sup>,5 d'une solution de ClNa 7 ‰ à pH 7,4. La viscosité s'établit alors à une valeur inférieure, correspondant à la dilution qui vient d'être imposée au sérum.

On répète ce cycle de mesures avec une nouvelle quantité (2<sup>cm³</sup>) de sérum pur, mais en dissolvant maintenant de la phloridzine dans la



solution de ClNa. On opère ainsi successivement de façon à mettre au contact du sérum des quantités croissantes de phloridzine (0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 et 0<sup>mg</sup>,5 de phloridzine par 1<sup>cm³</sup> de sérum). Pour chacune de ces mesures, la viscosité s'établit à une valeur inférieure à celle du sérum pur (courbe en trait pointillé).

II. Pendant une durée de 9 jours, l'animal reçoit une dose totale

(1) Séance du 2 janvier 1946.



de 90<sup>mg</sup> de phloridzine, répartie en 18 injections préparantes administrées à la cadence de 2 injections intramusculaires quotidiennes, l'une à 9<sup>h</sup>, l'autre à 17<sup>h</sup> (5<sup>mg</sup> chaque fois dissous dans 3<sup>mg</sup> de ClNa 7 ‰).

Le lendemain de cette dernière injection préparante, on répète l'épreuve du sérum avec la phloridzine, de la même façon que l'on avait procédé avant le traitement. On constate alors que l'introduction de phloridzine entraîne une augmentation considérable de la viscosité du sérum. Cette augmentation atteint son maximum (+ 20 %) pour la concentration de 0<sup>mg</sup>,1 de phloridzine par 1<sup>cm<sup>3</sup></sup> de sérum. De part et d'autre, l'intensité de la réaction diminue (courbe en trait plein). La réaction est caractérisée ainsi par un phénomène de zone très net.

Il en résulte que le traitement du Lapin par la phloridzine a fait apparaître une aptitude de combinaison du sérum pour la phloridzine, tandis que, dans le sérum de l'animal neuf, avant traitement, la dispersion de la phloridzine était désordonnée et sans aucune relation définie avec les molécules sériques.

*En résumé*, cette expérience met en évidence une réaction sérique d'un type tout à fait particulier, apparaissant immédiatement après la cessation du traitement du Lapin par la phloridzine.

A 15<sup>h</sup>30<sup>m</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup>30<sup>m</sup>.

A. Lx.

---

#### ERRATA.

---

(Séance du 17 décembre 1945.)

Allocution de M. Maurice Caullery :

Page 765, avant-dernier alinéa, *au lieu de* au cours des dernières années, *lire* au cours des dernières semaines de l'année.

(Séance du 10 septembre 1945.)

Note de M. Raymond-Hamet, Sur un alcaloïde des Quinquinas n'appartenant pas au type quinolyl-quinuclidique :

Page 307, ligne 18, *au lieu de* à la trouver, *lire* à le trouver.

(Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1945.)

Note de M. Raymond-Hamet, Yobyrine, harmène et céto-yobyrine :

Page 388, lignes 17 et 18, *au lieu de* groupement cétonique à l'oxyhydrile alcoolique du 5<sup>e</sup> noyau, *lire* groupement cétonique dans le 5<sup>e</sup> noyau.

---